



La chimie des composés organiques dans les nuages : modélisation explicite multiphasique

Camille Mouchel Vallon

► To cite this version:

Camille Mouchel Vallon. La chimie des composés organiques dans les nuages : modélisation explicite multiphasique. Autre. Université Paris-Est, 2013. Français. <NNT : 2013PEST1129>. <tel-01382525>

HAL Id: tel-01382525

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01382525>

Submitted on 17 Oct 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Ecole Doctorale Sciences, Ingénierie et Environnement

Thèse de Doctorat

*présentée à l'Université Paris Est Créteil - Val de Marne pour l'obtention du grade de Docteur en
Sciences*

Spécialité : Sciences de l'univers et de l'environnement par

Camille Mouchel-Vallon

**La chimie des composés organiques
dans les nuages :
Modélisation explicite multiphasique**

Thèse soutenue le 2 juillet 2013 devant la commission d'examen composée de :

C. Mari	Rapporteur
S. Gligorovski	Rapporteur
C. Seigneur	Président
L. Deguillaume	Examineur
H. Herrmann	Examineur
B. Aumont	Directeur

Table des matières

Introduction	11
I Contexte actuel et problématique	17
I-1 Mesures dans les nuages	17
I-2 Les modèles numériques	19
I-2.1 Motivation	19
I-2.2 La modélisation de la chimie organique nuageuse	20
I-3 Problématique et méthode	23
II Chimie nuageuse troposphérique	27
II-1 Vue d'ensemble	27
II-2 La microphysique des nuages	28
II-3 La chimie de l'air interstitiel	35
II-3.1 D'où viennent les oxydants ?	35
II-3.2 Oxydation gazeuse des COV	36
II-3.3 Exemple de l'isoprène : une grande variété de produits formés	40
II-4 Sources de composés organiques dans l'eau	42
II-4.1 La loi de Henry	42
II-4.2 Partitionnement	43
II-4.3 Modèle dynamique de Schwartz	44
II-5 Chimie organique de la phase aqueuse nuageuse	49
II-5.1 Les oxydants en phase aqueuse	49
II-5.2 Oxydation aqueuse des composés organiques	54
II-5.3 Oxydation aqueuse vs. Oxydation gazeuse	58
III Transfert de masse des COV	63
III-1 Génération de mécanismes d'oxydation explicites	64
III-1.1 Difficultés	64
III-1.2 Le générateur GECKO-A	65
III-1.3 Le modèle de boîte	72
III-2 Traitement du transfert de phase	72
III-2.1 Intégration dans le générateur	72

III-2.2 Hydratation et Dissociation	82
III-2.3 Réduction des schémas chimiques basée sur la solubilité	84
III-2.4 Modification du modèle de boîte	84
III-3 Impact de la phase aqueuse atmosphérique sur le partitionnement des COV	86
III-4 Conclusion	102
IV Oxydation aqueuse des composés organiques	105
IV-1 Traitement de la chimie inorganique et des C ₁	106
IV-2 Construction d'un protocole d'oxydation aqueuse des composés orga- niques	107
IV-2.1 Espèces stables	108
IV-2.1.1 Réaction COV + OH en phase aqueuse	108
IV-2.1.2 Estimation des constantes de réaction avec OH : ce qui est disponible	110
IV-2.1.3 Estimation des constantes de réaction COV + OH : la stratégie employée pour GECKO-A	116
IV-2.2 Espèces radicalaires	119
IV-2.2.1 Transfert de masse des radicaux	119
IV-2.2.2 Décomposition des peroxydes	120
IV-2.2.3 Décomposition des alcoxydes	123
IV-3 Implémentation dans le modèle	125
IV-3.1 GECKO-A	125
IV-3.2 Extension des méthodes de réduction	127
IV-3.3 Modifications additionnelles du modèle de boîte	129
IV-4 Caractéristiques des schémas générés	132
IV-5 Simulation explicite de l'évolution du carbone organique dans un nuage permanent	135
IV-5.1 Conditions de simulation	136
IV-5.2 Échelle temporelle	136
IV-5.3 Chimie inorganique	137
IV-5.4 Répartition du carbone organique	139
IV-5.5 Fragmentation des composés organiques secondaires	141
IV-5.6 Fonctionnalisation des chaînes organiques	146
IV-5.7 Nature des fonctions organiques	146
IV-5.8 Espèces majoritaires	148
IV-5.9 Acides carboxyliques	151
IV-6 Tests de sensibilité	157
IV-6.1 Sensibilité à la concentration de NO _x	157
IV-6.2 Sensibilité au pH	162

Conclusions et perspectives	165
Bibliographie	173

Table des figures

1	Image composite de la Terre prise par le satellite MODIS le 11 juillet 2005. Les trous dans la couverture de MODIS sont comblés avec les données provenant des satellites GEOS. (données NASA)	12
I.1	Production nette d'ozone simulé, avec (noir) et sans (blanc) nuage, en fonction de la concentration initiale d'éthanol. D'après Monod et Carlier (1999).	21
I.2	Taux de fonctionnalisation par atome de carbone pour différentes fonctions organiques, avec (bleu) et sans (rouge) l'oxydation aqueuse simplifiée. D'après Aumont <i>et al.</i> (2000).	22
I.3	Comparaison des concentrations mesurées et simulées dans l'eau nuageuse au sommet du mont Schmücke lors d'un événement nuageux. Adapté de Tilgner <i>et al.</i> (2005).	23
I.4	Distribution spatiale des prévisions d'aérosol organique secondaire dans la couche 14 du modèle CMAQ (soit entre 1800 et 2300 m, correspondant au bas de la troposphère libre). (a) différence dans la moyenne sur 24h de la prévision d'AOS pour le 3 août 2004, avec/sans simulation de la chimie organique aqueuse dans les nuages. (b) moyenne sur 24h de la prévision d'AOS pour le 3 août 2004, avec la simulation de la chimie organique aqueuse dans les nuages. (c) comme (a), pour le 4 août 2004. (d) comme (b), pour le 4 août 2004. D'après Chen <i>et al.</i> (2007).	24
II.1	Représentation schématique de l'évolution des composés organiques en présence d'une phase aqueuse.	28
II.2	Courbes de Köhler pour des particules de NaCl (lignes continues) et $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (lignes discontinues) pour des diamètres secs D_i de 0,05, 0,1 et $0,5\mu\text{m}$ à 293 K. Adapté de Seinfeld et Pandis (2006).	31
II.3	Variation du diamètre D_p d'une particule de sulfure d'ammonium en fonction de l'humidité. D_{p0} est le diamètre de la particule pour une humidité relative nulle. Adapté de Seinfeld et Pandis (2006).	32
II.4	Evolution temporelle simulée d'une distribution initiale de gouttelettes de rayon moyen $r = 14\mu\text{m}$, et de variance $\text{var}r = 1\mu\text{m}$. Les gouttelettes ne sont soumises qu'à la croissance par condensation et collisions/coalescence. D'après Berry et Reinhardt (1974)	33
II.5	Représentation schématique des principaux mécanismes impliqués dans l'oxydation troposphérique des composés organiques. D'après Camredon (2007)	35
II.6	Ozonolyse d'un alcène et formation de l'intermédiaire de Criegee. D'après Valorso (2011). . .	39

II.7	Représentation schématique des premières étapes d'oxydation de l'isoprène par OH. D'après Paulot <i>et al.</i> (2009a).	40
II.8	Variation du coefficient de partitionnement en fonction de la constante de Henry effective, pour $T = 293$ K, pour des contenus en eau liquide $L = 10^{-12}$ et $L = 3 \times 10^{-7}$	44
II.9	$H^{\text{eff}}RT \times \tau_t$ pour différents coefficients d'accommodation $\alpha = 1$ (rose), 0,1 (cyan), 10^{-2} (bleu), 10^{-3} (vert), et 10^{-4} (rouge). Les lignes discontinues correspondent au cas où $H^{\text{eff}} = 1 \times 10^5 \text{ M atm}^{-1}$ et les lignes continues correspondent à $H^{\text{eff}} = 10 \text{ M atm}^{-1}$	47
II.10	Modélisation du profil des concentrations de $\text{OH}_{(aq)}$ et $\text{OH}_{(g)}$ en fonction de la distance au centre de la gouttelette, une heure après la formation du nuage. Les lignes discontinues représentent les concentrations moyennes dans chaque phase. D'après Jacob (1986).	48
II.11	Réactivité de OH et HO_2 en phase aqueuse. D'après Jacob (2000).	50
II.12	Schéma réactionnel pour Fe(II)/Fe(III) avec et sans lumière, dans l'eau atmosphérique. De-guillaume <i>et al.</i> (2005), d'après Behra et Sigg (1990).	51
II.13	Mécanisme d'ozonolyse aqueuse de la méthacroléine (MAC) et la méthylvinylcétone (MVK), proposé par Chen <i>et al.</i> (2008).	57
II.14	Réactions d'accrétion en phase condensée, recensées par Kroll et Seinfeld (2008).	58
II.15	Rapport des constantes de réactions $\frac{k_{aq}}{k_g}$ en fonction de la constante de Henry effective, pour les espèces stables issues des première (points bleus) et deuxième (points oranges) générations d'oxydation de l'isoprène (cf. figure II.7. Pour les conditions suivantes : $T = 298\text{K}$, $L = 3 \times 10^{-7}$, la zone rouge représente la région dans laquelle la réactivité gazeuse domine et la zone bleue, celle pour laquelle la réactivité aqueuse est prépondérante.	60
III.1	Nombre d'espèces (symboles oranges) et de réactions (symboles bleus) dans les schémas chimiques générés par GECKO-A pour divers composés en fonction de la longueur de leur chaîne carbonée. D'après Aumont <i>et al.</i> (2005).	64
III.2	Répétition des trois principales étapes de l'oxydation des COV dans la troposphère jusqu'aux produits finaux d'oxydation. D'après Aumont <i>et al.</i> (2005).	65
III.3	Fonctionnement du générateur de schémas chimiques organique en phase gazeuse. D'après Aumont <i>et al.</i> (2005).	66
III.4	Traduction de la structure d'une molécule par GECKO-A.	67
III.5	Mécanisme de dégradation des alkyles-hydropéroxydes proposé par Paulot <i>et al.</i> (2009b). Les étapes encadrées sont celles qui sont explicitement incluses dans GECKO-A. Adapté de Paulot <i>et al.</i> (2009b).	70
III.6	Rendement d'oxydation de l'isoprène par OH contraints dans GECKO-A. Adapté de Paulot <i>et al.</i> (2009b).	71
III.7	Distribution des constantes de Henry effectives mesurées pour 552 hydrocarbures. Les espèces non fonctionnalisées sont représentées en noir, les espèces monofonctionnelles sont représentées en rouge, les difonctionnelles en vert, trifonctionnelles en bleu et les espèces portant quatre fonctions ou plus sont en cyan.	73

III.8	Biais moyens (MBE), erreurs moyennes absolues (MAE), erreurs quadratiques moyennes (RMSE) et boxplots de la distribution de l'erreur sur l'estimation de $\log(H^{\text{eff}})$, avec les méthodes HWINb (a), SPARC (b) et GROMHE (c). Les moustaches des boxplots indiquent les 5 ^e et 95 ^e percentiles, les boîtes encadrent les 2 ^e et 3 ^e quartiles et les lignes rouges correspondent aux valeurs médianes des distributions. Adapté de Raventos-Duran <i>et al.</i> (2010).	75
III.9	Variation de H en fonction de la température pour ΔH_{solv} variant entre 10 et 100 kJ mol ⁻¹ , avec $T_0 = 298K$	80
IV.1	Comparaison entre les valeurs expérimentales (abscisses) et les valeurs estimées (ordonnées) des constantes de réaction COV+OH. (a) : méthode de Doussin et Monod (2013), (b) : méthode de Minakata <i>et al.</i> (2009), (c) : combinaison de Doussin et Monod (2013) et Minakata <i>et al.</i> (2009). Les statistiques associées sont résumées dans le tableau IV.2.	117
IV.2	Schématisation du protocole qui gouverne l'écriture par GECKO-A de l'oxydation des composés dissous. Le protocole gazeux est présenté dans la partie III-1.2, voir en particulier la figure III.3, p. 66.	126
IV.3	(a) : Évolution temporelle de la concentration de HO ₂ gazeux [ppb] (ligne continues) et aqueux [nM] (HO _{2(aq)} + O ₂ ⁻ ; lignes discontinues). (b) : Évolution temporelle de la concentration d'ozone [ppb]. (c) : Évolution temporelle de la concentration de OH [ppt].	139
IV.4	Évolution temporelle de la concentration d'ozone [ppb], avec un pH fixé à 3 (courbe verte), 4,5 (courbe bleue) et 6 (courbe rouge).	140
IV.5	Évolution temporelle de la distribution du carbone organique au cours de l'oxydation de l'isoprène, lorsque la réactivité aqueuse n'est pas activée (lignes discontinues), lorsque la réactivité aqueuse inorganique est activée (lignes discontinues) et lorsque la réactivité aqueuse organique est activée (lignes pointillées). Le carbone se présente soit sous forme d'isoprène (noir), de carbone secondaire gazeux (rouge) ou aqueux (bleu) ou sous sa forme finale CO + CO ₂ (vert).	141
IV.6	Évolution temporelle de la longueur moyenne des chaînes carbonées au cours de l'oxydation de l'isoprène, lorsque la réactivité aqueuse n'est pas activée (lignes discontinues), lorsque la réactivité aqueuse inorganique est activée (lignes discontinues) et lorsque la réactivité aqueuse organique est activée (lignes pointillées). En rouge pour la phase gazeuse et en bleu pour la phase aqueuse. L'isoprène, CO et CO ₂ sont exclus du calcul.	142
IV.7	Distribution du carbone organique en fonction de la longueur de chaîne et du nombre de fonctions. Chaque ligne correspond à une longueur de chaîne donnée, de haut en bas : C ₁ , C ₂ , C ₃ , C ₄ et C ₅ . Les trois colonnes de gauche décrivent la phase gazeuse et les trois colonnes de droite, la phase aqueuse. Les première et quatrième colonnes concernent la simulation sans la réactivité aqueuse ; les deuxième et cinquième colonnes concernent la simulation avec la seule réactivité aqueuse des composés inorganiques ; les troisième et sixième colonnes concernent la simulation intégrant la réactivité des composés organiques dissous.	145

IV.8	Évolution temporelle de la distribution des fonctions organiques ($R_{OF/C}$) en phase gazeuse (colonne de gauche) et en phase aqueuse (colonne de droite), lorsque la réactivité aqueuse n'est pas prise en compte (ligne du haut), lorsque seule la réactivité inorganique est prise en compte (ligne du milieu) et lorsque la réactivité des composés dissous est activée (ligne du bas).	147
IV.9	Évolution temporelle de la contribution des espèces majoritaires au carbone secondaire gazeux (colonne de gauche) et aqueux (colonne de droite), lorsque la réactivité aqueuse n'est pas prise en compte (ligne du haut), lorsque seule la réactivité inorganique est prise en compte (ligne du milieu) et lorsque la réactivité des composés dissous est activée (ligne du bas).	149
IV.10	Évolution temporelle des contributions de l'acide oxalique (orange) et de l'acide mésoxalique (jaune) au carbone dissous total (bleu).	151
IV.11	Évolution temporelle de la distribution du carbone organique au cours de l'oxydation de l'isoprène pour différentes concentrations de NOx : 0,1 ppb (lignes continues), 1 ppb (lignes discontinues), 10 ppb (lignes pointillées). En noir, les concentrations d'isoprène ; en rouge, le carbone organique secondaire gazeux ; en bleu, le carbone organique secondaire aqueux et en vert, CO + CO ₂	158
IV.12(a)	Évolution temporelle de la longueur moyenne des chaînes carbonées en phase gazeuse (rouge) et en phase aqueuse (bleu) pour les concentrations en NOx suivantes : 0,1 ppb (lignes continues), 1 ppb (lignes discontinues) et 10 ppb (lignes pointillées). (b) : Évolution temporelle de la distribution des fonctions organiques ($R_{OF/C}$) en phase gazeuse (colonne de gauche) et en phase aqueuse (colonne de droite), pour un contenu en NOx de 0,1 ppb (ligne du haut), 1 ppb (ligne du milieu) et 10 ppb (ligne du bas).	159
IV.13	Évolution temporelle de la distribution du carbone organique au cours de l'oxydation de l'isoprène pour différents pH : 3 (lignes continues), 4,5 (lignes discontinues) et 6 (lignes pointillées). En noir, les concentrations d'isoprène ; en rouge, le carbone organique secondaire gazeux ; en bleu, le carbone organique secondaire aqueux et en vert, CO + CO ₂ .	162
IV.14(a)	Évolution temporelle de la longueur moyenne des chaînes carbonées en phase gazeuse (rouge) et en phase aqueuse (bleu) pour les valeurs de pH suivantes : 3 (lignes continues), 4,5 (lignes discontinues) et 6 (lignes pointillées). (b) : Évolution temporelle de la distribution des fonctions organiques ($R_{OF/C}$) en phase gazeuse (colonne de gauche) et en phase aqueuse (colonne de droite), pour un pH de 3 (ligne du haut), 4,5 (ligne du milieu) et 3 (ligne du bas).	163

Liste des tableaux

II.1	Constantes de Henry à 298K des principales espèces impliquées dans le système HOx/NOx/Ox.	49
III.1	Critères utilisés dans le protocole de réduction par substitution d'isomères.	69
III.2	Règles de substitution appliquées pour la méthode de réduction par regroupement d'isomères.	69
III.3	Descripteurs pour le modèle GROMHE, le nombre d'espèces concernées par chaque descripteur, les contributions associées, leur erreur standard et leur pertinence statistique. Adapté de Raventos-Duran <i>et al.</i> (2010).	77
III.4	Descripteurs pour la méthode d'estimation des constantes d'hydratation associée à GROMHE. Les descripteurs "Cétone" et "Aromatique" sont de type logique, valant 1 si le critère est satisfait. Adapté de Raventos-Duran <i>et al.</i> (2010).	82
III.5	Valeurs des σ de Taft et Hammett pour des groupements fonctionnels organiques. D'après Perrin <i>et al.</i> (1981).	83
IV.1	Nombre d'espèces et de réactions en phase aqueuse intégrés dans le module inorganique de CAPRAM 3.0i. D'après Tilgner (2008).	107
IV.2	Performance des méthodes d'estimation des constantes de réactions COV+OH. MD13 réfère à Doussin et Monod (2013), M9 réfère à Minakata <i>et al.</i> (2009). La ligne "1 ordre de grandeur" recense le nombre d'espèces estimées à ± 1 ordre de grandeur près. La ligne "2 ordres de grandeur" recense le nombre d'espèces estimées à ± 2 ordres de grandeur près.	118
IV.3	Constantes de vitesse ($M^{-1} s^{-1}$) attribuées aux réactions croisées des peroxydes	122
IV.4	Recensement des principales routines constituant le module aqueux de GECKO-A	129
IV.5	Nombre d'espèces chimiques produites par la génération des mécanismes d'oxydation multiphasique. Les réductions suivant le critère de solubilité et le regroupement d'isomères sont activées dans les deux phases	133
IV.6	Temps de calcul nécessaire à une simulation sur 48 heures de l'oxydation de l'isoprène.	134
IV.7	Les 10 espèces majoritaires en phases gazeuses et aqueuses pour les trois simulations étudiées. Les espèces sont classées de haut en bas par ordre décroissant d'importance.	150

Introduction

Un nuage peut être défini comme une masse d'eau visible en suspension dans l'atmosphère. Les nuages sont constitués de petites gouttelettes d'eau (diamètre $< 200 \mu\text{m}$) et/ou de cristaux de glace. La couverture nuageuse connaît une très grande variabilité temporelle, car les nuages sont par nature des phénomènes locaux et transitoires, dépendant d'un grand nombre de paramètres environnementaux. Leur caractère éphémère rend leur étude complexe, autant du point de vue physique que chimique. En moyenne, ils recouvrent 50% de la surface terrestre (figure 1). La couverture nuageuse est fortement hétérogène, principalement concentrée au dessus des océans. Les nuages sont distribués verticalement dans toute la troposphère, du niveau de la mer jusqu'à la tropopause.

La présence de nuages dans l'atmosphère agit sur le climat. L'altitude et l'épaisseur optique d'un nuage déterminent son forçage radiatif positif ou négatif sur le climat. Dans le domaine visible, l'albédo d'un nuage dépend de son épaisseur optique qui est elle-même fonction des propriétés des gouttelettes et cristaux de glace qui le constituent. L'effet de l'interaction avec le rayonnement infrarouge tellurique dépend de la différence de température entre la surface et le nuage : le rayonnement tellurique est émis en moyenne à 15°C . Absorbé par un nuage situé dans un environnement plus froid, le rayonnement infrarouge réchauffe l'air environnant après sa réémission. Parce qu'il est quasiment à la même température que la planète, un nuage bas (0~5 km) réchauffe peu l'atmosphère après absorption du rayonnement infrarouge tellurique et parce qu'il est constitué de relativement grosses gouttelettes,

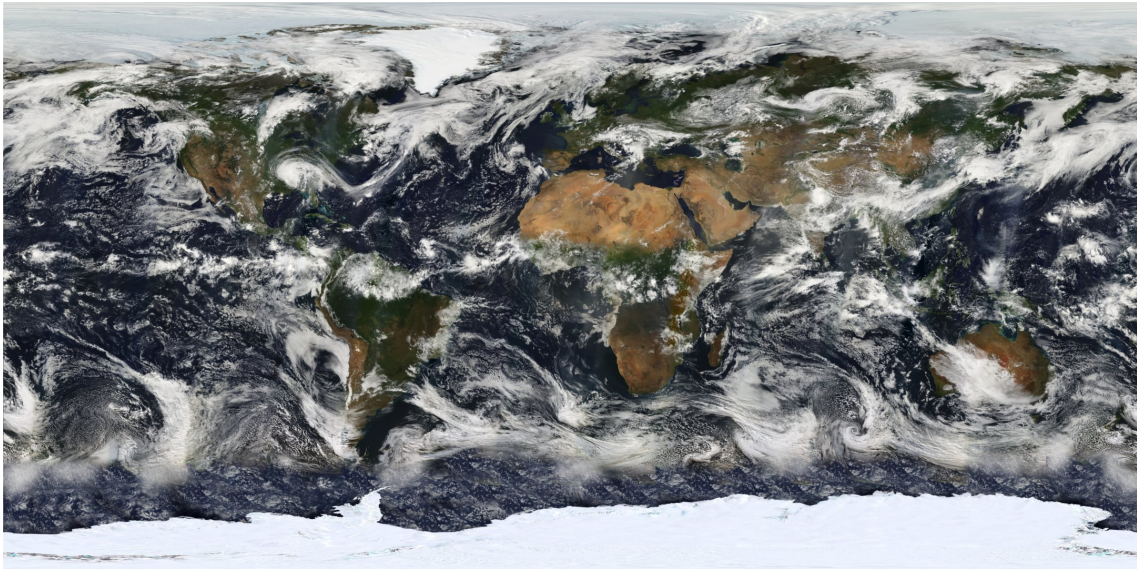


Figure 1. — Image composite de la Terre prise par le satellite MODIS le 11 juillet 2005. Les trous dans la couverture de MODIS sont comblés avec les données provenant des satellites GEOS. (données NASA)

son albédo est élevé et il réfléchit bien le rayonnement solaire ; en moyenne, le forçage radiatif des nuages bas est négatif. Au contraire, un nuage de haute altitude, constitué de glace et beaucoup plus froid que la planète, réfléchit peu le rayonnement solaire et réchauffe significativement l'atmosphère lorsqu'il interagit avec le rayonnement tellurique ; en moyenne, les nuages situés dans la haute troposphère ont un forçage radiatif positif. La compétition entre les effets radiatifs des nuages explique qu'il existe encore beaucoup d'incertitude sur la contribution globale des nuages sur le climat. Le dernier rapport du groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC, IPCC (2007)) indique par exemple que le degré de connaissance scientifique concernant le forçage radiatif dû aux nuages est faible. Ceci est lié principalement à la difficulté des modèles globaux à bien représenter les nuages.

La physique des nuages est bien connue

La première raison de l'étude des nuages concerne naturellement la prévision des précipitations. Cet intérêt justifie les connaissances approfondies disponibles concernant la physique des nuages et la microphysique de leurs précipitations. Aristote, dès le IV^e siècle avant notre ère, propose une description de la nature et du mécanisme de formation des nuages lié aux cycles d'évaporation et condensation de la vapeur d'eau. L'étude des nuages reste essentiellement descriptive jusqu'aux développements de la météorologie au XIX^e siècle, même si, par exemple, Hutton suggère en 1784 que le mélange de deux masses d'air humides de températures différentes est une condition nécessaire à la formation de nuages. L'étude de la thermodynamique au XVIII^e siècle permet de comprendre les liens entre détente, refroidissement et condensation à travers les travaux de Ducarla-Bonifas, de Saussure, Darwin, Poisson et Péclet (cités par Pruppacher et Klett (1997), chap. 1). La systématisation de l'observation météorologique à la fin du XIX^e siècle, puis l'utilisation des radars à partir de la deuxième guerre mondiale ont considérablement accéléré la compréhension des phénomènes nuageux.

La très grande majorité des mécanismes de formation des nuages est maintenant élucidée, que ce soient des nuages convectifs dans la zone de convergence intertropicale (ZCIT) ou des cirrus glacés à très faible extension verticale. La formation d'un nuage peut-être due à deux phénomènes possibles, qui entraînent une saturation en vapeur d'eau et sa condensation sous forme liquide ou solide : soit le refroidissement d'une masse d'air, soit un apport en vapeur d'eau. Le mécanisme de formation détermine la nature et l'extension verticale du nuage. Par exemple, les très intenses ascendances convectives de la ZCIT causent un refroidissement des masses d'air par détente adiabatique, ce qui produit des nuages cumuliformes à très grande extension verticale (des cumulonimbus par exemple). Même s'il existe encore des lacunes concernant par exemple la formation de nuages de très haute altitude (les nuages polaires noctiluents principalement), il est communément admis que la dynamique des nuages est plutôt bien connue.

La communauté scientifique s'est d'abord intéressée à la chimie inorganique

Les nuages sont des lieux de la troposphère libre qui mettent en contact les gaz traces atmosphériques avec une phase aqueuse liquide ou solide. Ces gaz peuvent se dissoudre et réagir dans l'eau liquide ou la glace. Un nuage est donc susceptible de perturber localement la chimie atmosphérique. Lorsqu'un nuage précipite, les espèces chimiques produites par la chimie nuageuse se retrouvent dans les précipitations. L'intérêt pour la chimie des nuages est ainsi historiquement lié à l'agriculture. Il s'agissait d'identifier les apports de l'eau de pluie aux sols cultivés et leurs impacts éventuels. Dès 1749, Marggraf identifie de l'acide nitrique dans les eaux de pluies et la neige fondue à Berlin (Marggraf (1762)). Grâce à cet intérêt ancien, l'article de Brimblecombe et Pitman (1980) dispose par exemple d'une série temporelle, certes fragmentaire, de prélèvement et analyses chimiques d'eau de pluies à Rothamsted et Garston (sud-est de l'Angleterre) remontant à 1853 (voir également Miller (1905)). Il montre ainsi une augmentation de la teneur en sulfates dans les eaux de pluies depuis 1880 ainsi qu'une légère chute du pH depuis les années 1950.

Les très fortes concentrations de particules soufrées et de dioxyde de soufre dans l'atmosphère expliquent la redécouverte des pluies acides à cette époque. La première occurrence du terme "pluie acide" est attribuée à R. A. Smith et daterait de 1872 (suggéré par Chameides et Davis (1982)). Dès le XIX^e siècle, le pH des eaux de pluie dans les zones urbaines a été mesuré à des valeurs inférieures à 5,6 (pH théorique de l'eau si le CO₂ est le principal acide dissous). À partir des années 60, les manifestations des pluies acides sont identifiées en divers points du globe. Des photos d'écosystèmes ravagés et de monuments détériorés font le tour du monde et suscitent un regain d'intérêt pour la chimie des nuages et des précipitations. Il a été rapidement admis que l'acidité des pluies est causée par la présence d'acides sulfurique et nitrique formés par l'oxydation des oxydes de soufre et d'azote, respectivement (voir par exemple Granat (1972)). Cette problématique a initié l'étude de la chimie du soufre et de ses oxydants. Les rejets industriels et automobiles sont principale-

ment responsables de cette pollution anthropique dans les régions urbaines. Les réductions et délocalisations des émissions d'oxydes de soufre et d'azote, conjoncturelles ou encadrées par des décisions politiques, ont par exemple fait chuter les occurrences des pluies acides en occident.

L'intérêt pour la chimie organique est récent

Il y a plusieurs raisons qui ont mené aux études récentes concernant la chimie des composés organiques dans les nuages. Premièrement, la recherche des causes de l'acidité des précipitations conduit naturellement à s'intéresser aux acides organiques. Le mécanisme proposé par Jacob (1986) intègre une oxydation de composés à un atome de carbone pour montrer que la chimie radicalaire nuageuse peut conduire à la production d'acide formique. Les acides formiques et acétiques ont par exemple été mesurés par Winiwarter *et al.* (1994). Néanmoins, les acides sulfurique et nitrique restent les contributeurs majeurs à l'acidité des eaux nuageuses et pluviales.

Ces dernières années, l'étude des mécanismes de formation de l'aérosol organique secondaire (AOS) a fait l'objet d'un nombre croissant d'études (voir par exemple Hallquist *et al.* (2009)). Les travaux les plus récents cherchent à déterminer l'impact que pourraient avoir les processus nuageux sur la production d'aérosol organique secondaire. Ils s'intéressent particulièrement à la chimie de l'isoprène et de ses dérivés, ainsi qu'à l'impact d'une phase aqueuse sur cette dernière. Le chapitre suivant détaille l'état actuel des connaissances à ce sujet.

- Chapitre I -

Contexte actuel et problématique

1. Mesures dans les nuages

L'étude de l'oxydation du soufre dans la phase aqueuse nuageuse a poussé les chercheurs à explorer en détails les processus qui contrôlent les concentrations des oxydants. Le modèle multiphasique de Chameides et Davis (1982) identifie ainsi l'importance de la chimie radicalaire dans le contrôle de l'oxydation nuageuse. Les radicaux proviennent aussi bien de la dissolution depuis la phase gazeuse que des réactions en solution. Alors qu'à la même époque on commence à bien comprendre la chimie de l'ozone troposphérique, se pose la question de savoir si la dissolution et la réactivité des radicaux en phase aqueuse a un impact possible sur les transformations qui contrôlent la production d'ozone. Le travail de Jacob (1986) aborde la question avec son modèle multiphasique et est poursuivi par Lelieveld et Crutzen (1991). Avec le développement des méthodes analytiques, les modèles se font plus détaillés grâce aux nouvelles données issues des mesures de laboratoire (voir entre autres Monod et Carlier (1999); Leriche *et al.* (2000); Herrmann *et al.* (2000); Ervens *et al.* (2003a)). En conservant les fondements de Jacob (1986), les modèles actuels prennent maintenant en compte la réactivité des métaux de transition et des composés halogénés.

Les mesures nuageuses in-situ se sont développées à la même époque que les premières formulations des mécanismes chimiques. Pour des raisons pratiques, les premières ont pris place dans des brouillards (voir par exemple Winiwarter *et al.* (1988); Jacob *et al.* (1986a,b)) et portaient sur l'identification des facteurs responsables de l'acidité des eaux nuageuses. La plupart des campagnes s'intéressant à la chimie nuageuse consistent à se placer en haut d'une montagne et de faire les mesures quand un nuage orographique se forme (voir par exemple Voisin *et al.* (2000); Laj *et al.* (1997); Herrmann *et al.* (2005b)).

Dans des brouillards de la vallée du Po (Italie), Winiwarter *et al.* (1988, 1994) ont identifié la présence d'espèces organiques de faible poids moléculaire, principalement les acides formiques et acétiques. Leur présence dans l'eau est alors attribuée à la dissolution des gaz présents dans l'air interstitiel. À l'aide des mesures effectuées en amont et au cœur de nuages orographiques sur la montagne Great Dun Fell (États-Unis), Laj *et al.* (1997) montrent que l'acide éthanoïque se dissout dans la phase aqueuse et que l'acide formique dispose de sources aqueuses. Sur le même principe, la campagne FEBUKO en 2001 et 2002 (Herrmann *et al.* (2005b)) consiste ainsi à placer des sites de prélèvement au sommet, en amont et en aval du mont Schmücke (forêt Thuringienne, Allemagne). L'identification et la mesure d'une grande variété de composés organiques a été possible dans les deux phases gazeuse et aqueuse (van Pinxteren *et al.* (2005)), en particulier des composés carbonylés et des acides carboxyliques et dicarboxyliques.

Blando et Turpin (2000) ont proposé l'idée que la chimie nuageuse pourrait contribuer à la formation de l'aérosol organique secondaire. Cette hypothèse a été confirmée par plusieurs mesures de laboratoire et de terrain (voir Ervens *et al.* (2011)). Ainsi, les mesures de Huang *et al.* (2006) montrent une corrélation entre les concentrations de sulfates et d'ions oxalates dans l'aérosol à Shenzhen (Chine), ce qui suggère que les ions oxalates sont formés dans les nuages. À Tokyo, Sempéré et Kawamura (1994) avaient déjà détecté des acides dicarboxyliques dans les eaux de pluies et dans l'aérosol, l'acide oxalique étant le diacide dominant. Les mesures en avion de Crahan *et al.* (2004) sur la côte Californienne montrent une production d'ions oxalate dans les nuages. Cependant, la matière organique dissoute

est encore mal caractérisée, les acides organiques représentant moins de 10 % de la masse totale organique dissoute. Des espèces de poids moléculaire élevé (High Molecular Weight Compounds, HMWC) sont également détectées dans l'aérosol organique secondaire (voir Lim *et al.* (2010)). En particulier, des voies de formation d'oligomères, esters ou organosulfates ont été identifiées en phase aqueuse (voir par exemple Surratt *et al.* (2007); Altieri *et al.* (2008); Tan *et al.* (2010); McNeill *et al.* (2012); Renard *et al.* (2013)). Si un grand nombre de mesures confirment l'influence notable de la chimie nuageuse sur la formation d'AOS, les connaissances au sujet des processus impliqués restent incertaines.

2. Les modèles numériques

2.1. Motivation

Pour comprendre les processus de la chimie nuageuse, une solution pourrait être de mesurer toutes les espèces étudiées pendant une durée donnée, en tout point d'un nuage. Cela relève évidemment de l'utopie. Une façon efficace d'explorer la chimie atmosphérique est de construire des modèles chimiques capables de reproduire numériquement les mécanismes étudiés. Ces modèles sont fondés sur la construction de mécanismes chimiques qui documentent les réactions chimiques et équilibres du système étudié, les produits formés et les données cinétiques et thermodynamiques associées. À partir de ces mécanismes, il est possible de construire des systèmes d'équations différentielles couplées qui peuvent être résolus numériquement. Un schéma chimique consiste en un ensemble de réactions avec les paramètres cinétiques associés. Il permet d'établir les termes de production chimique P_i et de destruction chimique L_i pour chaque espèce i . L'évolution des concentrations C_i des espèces i constitue un système d'équations différentielles ordinaires.

$$\frac{dC_i}{dt} = P_i - L_i \quad (\text{I.1})$$

Comme P_i et L_i dépendent des concentrations d'autres espèces j , les équations différentielles sont couplées. La qualité de la modélisation dépend alors fortement de la façon dont le schéma chimique est construit.

2.2. La modélisation de la chimie organique nuageuse

■ Modèles de boîte

Les mécanismes chimiques multiphasiques peuvent être intégrés par des modèles de boîte 0D. Ces modèles peuvent être utilisés comme modèles lagrangien en forçant les conditions environnementales comme la température, la pression et la distribution microphysiques de l'eau nuageuse. Les premiers modèles de chimie nuageuse sont de ce type. Par exemple, Lelieveld et Crutzen (1991) utilisent un des premiers modèles de chimie nuageuse (après Jacob (1986)) et construisent des scénarios pour contraindre les paramètres météorologiques et les conditions initiales à partir de valeurs moyennes troposphériques issues de climatologies ou de modèles globaux pour différentes conditions environnementales. Ce modèle a permis une étude approfondie de la chimie aqueuse des radicaux inorganiques et son rôle dans le cycle de l'ozone troposphérique. Dans le même ordre d'idées, Monod et Carlier (1999) ont poursuivi ce type d'étude en utilisant des conditions idéalisées comme Jacob (1986). Les simulations sont courtes (≈ 2 h), la moitié du temps étant occupée par des conditions nuageuses pour lesquelles la microphysique est simplifiée au maximum : l'activation est immédiate et la distribution de gouttelette est monodispersée. Ces études permettent cependant d'effectuer des simulations à coût numérique réduit qui ont permis d'identifier les composantes les plus importantes de la chimie aqueuse. À titre d'exemple, la figure I.1, issue de Monod et Carlier (1999) montre l'impact négatif d'un événement nuageux sur la concentration d'ozone, en fonction de la concentration initiale du précurseur organique, ici l'éthanol.

Le modèle plus complexe de Leriche *et al.* (2001, 2003) est également un modèle de boîte multiphasique couplant le modèle de photochimie gazeuse de Madronich et Calvert (1990a) et un modèle de chimie aqueuse basé sur le modèle de Jacob (1986). Ce modèle est initialisé

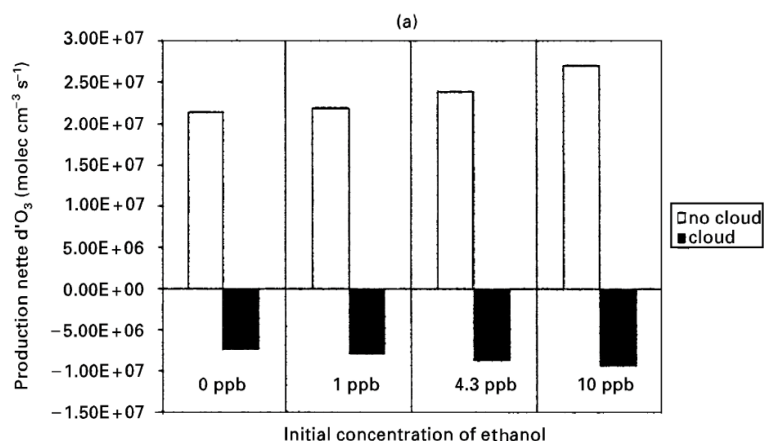


Figure I.1. — Production nette d’ozone simulé, avec (noir) et sans (blanc) nuage, en fonction de la concentration initiale d’éthanol. D’après Monod et Carlier (1999).

avec les mesures effectuées au sommet du Puy de Dôme (campagne CIME, Voisin *et al.* (2000)) et intègre un modèle de microphysique simple.

En ce qui concerne la chimie des composés organiques, le modèle simplifié de Aumont *et al.* (2000) explore la chimie multiphasique à l’aide d’un schéma explicite d’oxydation des espèces organiques. Ce modèle prend en compte également la dissolution de composés solubles et simule sommairement l’oxydation aqueuse en négligeant les étapes radicalaires. La spéciation des espèces peut être explorée grâce au schéma explicite, donnant un ordre de grandeur de l’impact de la chimie aqueuse sur la chimie des composés organiques (voir figure I.2). En particulier, ce modèle simplifié multiplie par 100 la quantité d’acides carboxyliques par atome de carbone lorsque l’oxydation aqueuse est active.

De façon plus réaliste, Tilgner *et al.* (2005) utilise le modèle SPACCIM qui est le modèle de chimie inorganique et organique aqueux CAPRAM couplé à RACM (Stockwell *et al.* (1997)) pour la phase gazeuse. Cette chimie est calculée par un modèle de boîte qui intègre également un modèle microphysique détaillé, et le tout est initialisé avec les mesures effectuées lors de la campagne de terrain FEBUKO (Herrmann *et al.* (2005b)). Le modèle simule ainsi la microphysique et la chimie multiphasique pour un nuage orographique observé pendant la campagne de mesures. La figure I.3 compare ainsi les concentrations simulées par le modèle aux concentrations mesurées au sommet du mont Schmücke. Cette figure montre la

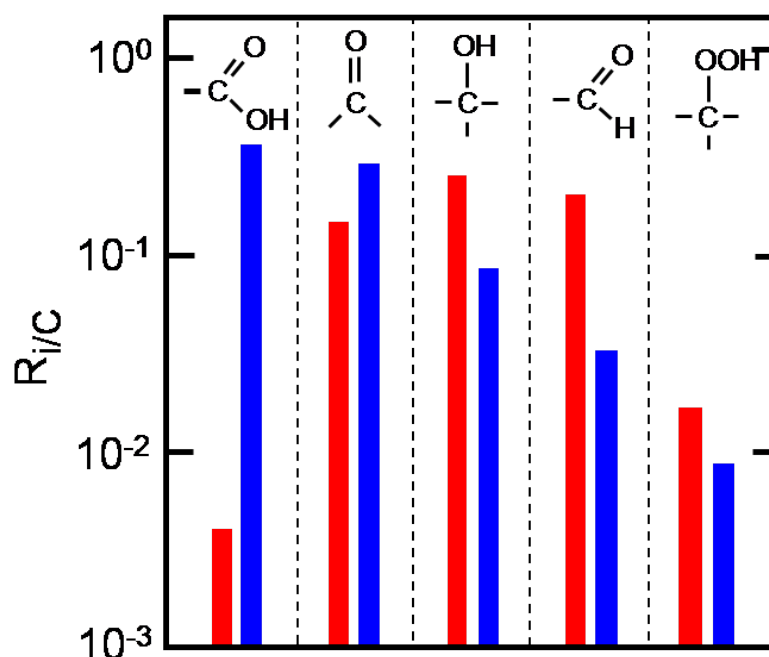


Figure I.2. — Taux de fonctionnalisation par atome de carbone pour différentes fonctions organiques, avec (bleu) et sans (rouge) l'oxydation aqueuse simplifiée. D'après Aumont *et al.* (2000).

bonne connaissance de la chimie des espèces inorganiques, toutes ces espèces étant particulièrement bien reproduites par le modèle. À l'inverse, la reproduction des concentrations d'espèces organiques est beaucoup moins bonne, ce qui illustre le besoin d'explorer cette facette de la chimie nuageuse.

■ Modèles à plus grande échelle

À plus grande échelle, des modèles simplifiés d'oxydation aqueuse ont été intégrés dans des modèles d'échelle régionale, voire continentale. Les modèles candidats pour ces études doivent répondre à une contrainte principale : les nuages et l'évolution de l'eau liquide (et solide) doit être représentée de façon assez précise. La plupart des modèles de grande échelle ne reproduisent pas explicitement les nuages, le taux de couverture nuageuse étant généralement paramétrisé directement à partir de la température et l'humidité relative. Pour simuler la chimie nuageuse, il est nécessaire de simuler au moins les contenus en eau liquide pour les nuages et les pluies. Par exemple le modèle 3D de qualité de l'air multiéchelle CMAQ (Community Multiscale Air Quality, www.cmaq-model.org) utilise une

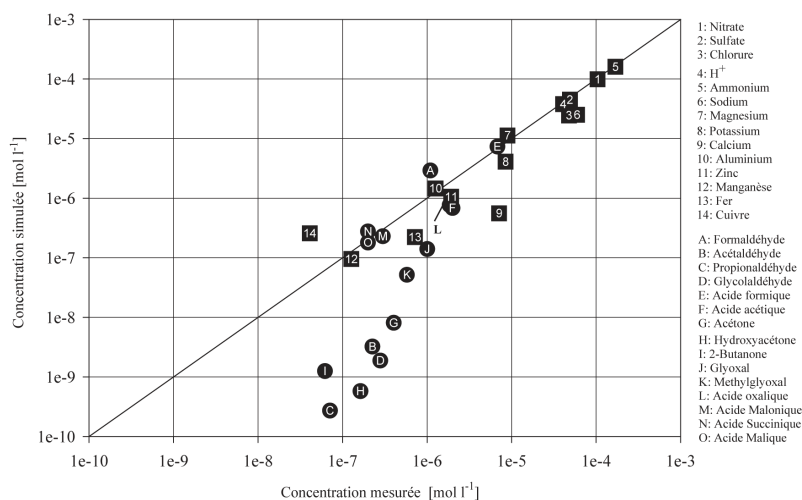


Figure I.3. — Comparaison des concentrations mesurées et simulées dans l'eau nuageuse au sommet du mont Schmücke lors d'un évènement nuageux. Adapté de Tilgner *et al.* (2005).

paramétrisation pour traduire la convection nuageuse sous-maille et estimer les quantités d'eau nuageuse et pluvieuse. Ceci permet à Chen *et al.* (2006, 2007) d'intégrer un module de partitionnement et un modèle condensé de chimie aqueuse dans CMAQ pour estimer la contribution de l'oxydation aqueuse sur la formation d'aérosol organique sur la côte Est Américaine. La figure I.4 montre ainsi que l'activation de ce module de chimie aqueuse peut augmenter la production moyenne d'aérosol organique dans la basse troposphère jusqu'à $0,2 \mu\text{g m}^{-3}$, soit environ +50% dans le nord de la Floride par exemple.

3. Problématique et méthode

Dans le contexte de la chimie nuageuse, il est maintenant convenu que la chimie inorganique est connue de manière satisfaisante, notamment grâce aux études des années 1980 sur l'oxydation du soufre atmosphérique. Depuis les premiers modèles de Chameides et Davis (1982); Jacob (1986), il y a eu assez peu d'évolutions conceptuelles dans les modèles de chimie nuageuse. Le modèle le plus récent, CAPRAM (Herrmann *et al.* (2000, 2005b); Ervens *et al.* (2003a); Deguillaume *et al.* (2009); Tilgner et Herrmann (2010)), est toujours fondé en grande partie sur Jacob (1986) pour la partie inorganique. Au-delà de la mise

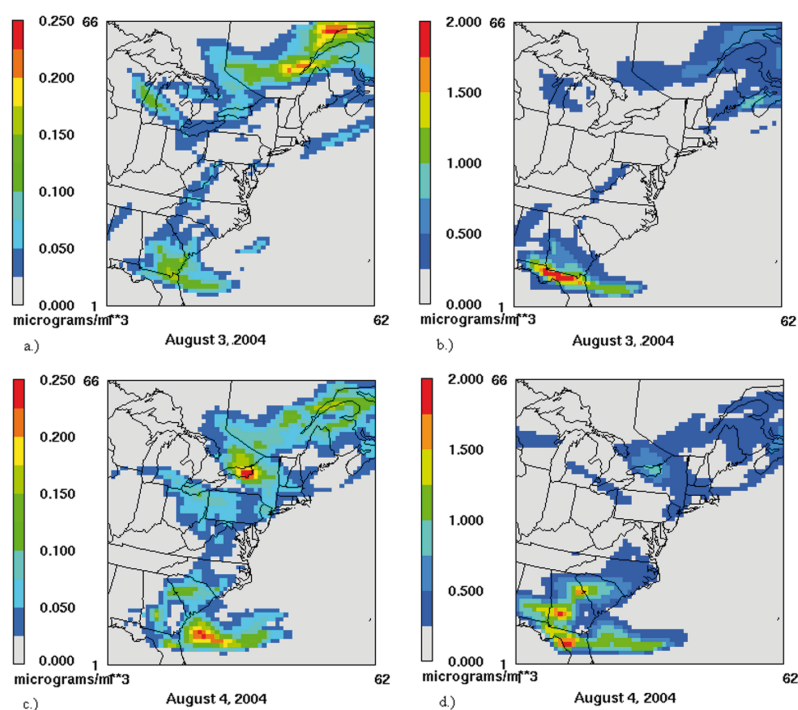


Figure I.4. — Distribution spatiale des prévisions d'aérosol organique secondaire dans la couche 14 du modèle CMAQ (soit entre 1800 et 2300 m, correspondant au bas de la troposphère libre). (a) différence dans la moyenne sur 24h de la prévision d'AOS pour le 3 août 2004, avec/sans simulation de la chimie organique aqueuse dans les nuages. (b) moyenne sur 24h de la prévision d'AOS pour le 3 août 2004, avec la simulation de la chimie organique aqueuse dans les nuages. (c) comme (a), pour le 4 août 2004. (d) comme (b), pour le 4 août 2004. D'après Chen *et al.* (2007).

à jour des constantes de réactions, leur principale innovation consiste à intégrer la chimie des halogènes et des métaux de transition. L'ambition de CAPRAM était également de construire un mécanisme d'oxydation très détaillé des composés organiques dissous. Ils intègrent ainsi dans la version la plus récente 472 réactions impliquant des composés organiques des C_1 aux C_4 . Le mécanisme n'est pas explicite, au sens où pour chaque composé organique considéré, seule la voie d'oxydation majoritaire est conservée. Cependant, pour chaque voie d'oxydation retenue, il n'y a pas de simplification : toutes les étapes sont décrites explicitement. Leur procédure est limitée par la connaissance de la chimie organique nuageuse qui reste encore parcellaire à ce jour, principalement à cause de la grande variété d'espèces concernées.

Une autre limite de CAPRAM est qu'il n'est pas construit dans un contexte multiphasique. La démarche suivie consiste à adapter un schéma gazeux existant pour le coupler à travers le transfert de masse au mécanisme aqueux. Cette approche est délicate parce que la chimie aqueuse peut produire des espèces qui n'existent pas dans les schémas purement gazeux. Ces espèces "nouvelles" sont tout de même susceptibles de dégazer, alors que leurs puits sont ignorés dans le modèle. On comprend alors l'intérêt de développer les mécanismes organiques gazeux et aqueux de concert, pour résoudre ce type d'incohérences.

Étudier la chimie nuageuse des composés organiques est au cœur des préoccupations actuelles de la communauté scientifique pour l'étude des mécanismes de formation d'AOS. Que ce soit en contribuant directement à la formation d'espèces très peu volatiles ou en agissant comme un puits supplémentaires des COV, l'étude de la chimie organique de la phase aqueuse nuageuse suscite un intérêt renouvelé depuis ces cinq dernières années. Le très grand nombre d'espèces différentes concernées rend la tâche très complexe. La tentation simplificatrice est malvenue pour étudier ces processus mal connus, particulièrement en chimie organique. Les mécanismes très simples inclus dans les modèles 3D présentés ci-dessus permettent d'évaluer grossièrement les impacts de la chimie nuageuse, mais n'aident pas à comprendre le rôle de chaque processus impliqué. Il existe encore beaucoup d'incertitudes sur les voies d'oxydation des composés organiques, même en phase gazeuse.

L'exploration par des études de sensibilité est une manière d'élucider l'importance relative des différents phénomènes intervenant dans l'oxydation troposphérique des hydrocarbures. Pour cela, il est nécessaire de développer des mécanismes détaillés qui prennent en compte toutes les voies de réactions possibles : ce sont les mécanismes explicites.

Il n'existe pas à ce jour de description exhaustive de la chimie aqueuse des composés organiques à longue chaîne ($C_{>4}$), alors qu'ils sont vraisemblablement à même de contribuer significativement à l'AOS. Ce travail propose d'utiliser la modélisation explicite pour s'intéresser au devenir du carbone organique dans les nuages. À l'aide d'un outil de modélisation totalement explicite, nous nous attacherons à comprendre dans quelle mesure la phase aqueuse peut modifier la spéciation des composés organiques volatils, dans un premier temps au travers du partage de ces espèces entre les phases gazeuse et aqueuse, puis au travers de leur réactivité dans l'eau. Le chapitre II consiste à expliciter les processus physico-chimiques impliqués dans la chimie nuageuse de l'air interstitiel et des gouttelettes d'eau. Le chapitre III décrit l'outil de modélisation utilisé dans cette étude, GECKO-A (Generator of Explicit Chemistry and Kinetics of Organics in the Atmosphere), ainsi que les modifications apportées pour prendre en compte le transfert entre les phases, avant d'étudier son impact sur les composés organiques volatils. Enfin, le dernier chapitre porte sur l'intégration d'un module de chimie aqueuse dans GECKO-A, puis sur l'exploration, par des simulations idéalisées, des conséquences de la chimie aqueuse organique sur la chimie atmosphérique.

- Chapitre II -

Chimie nuageuse troposphérique

1. Vue d'ensemble

Les composés organiques volatils (COV) émis dans l'atmosphère sont oxydés en suivant des processus complexes qui aboutissent à la production finale de CO_2 (voir figure II.1). La variété des composés émis et des processus qui les affectent implique la formation d'une myriade de composés intermédiaires qui subissent à leur tour des transformations similaires. Cette oxydation progressive est à l'origine de la formation de composés oxygénés hydrosolubles. En présence d'eau, ils peuvent alors être transférés vers la phase aqueuse. Les composés dissous sont à leur tour oxydés en phase aqueuse.

Tout d'abord, la taille des gouttelettes et la quantité d'eau présente dans les nuages joue un rôle dans la distribution des espèces chimiques entre les phases. Il paraît donc important d'effectuer un petit détour pour expliciter les processus qui contrôlent l'évolution des hydro-météores dans lesquels la chimie nuageuse prend place. Ensuite, la photochimie gazeuse des composés organiques, le transfert entre les phases et la photochimie aqueuse sont décrits.

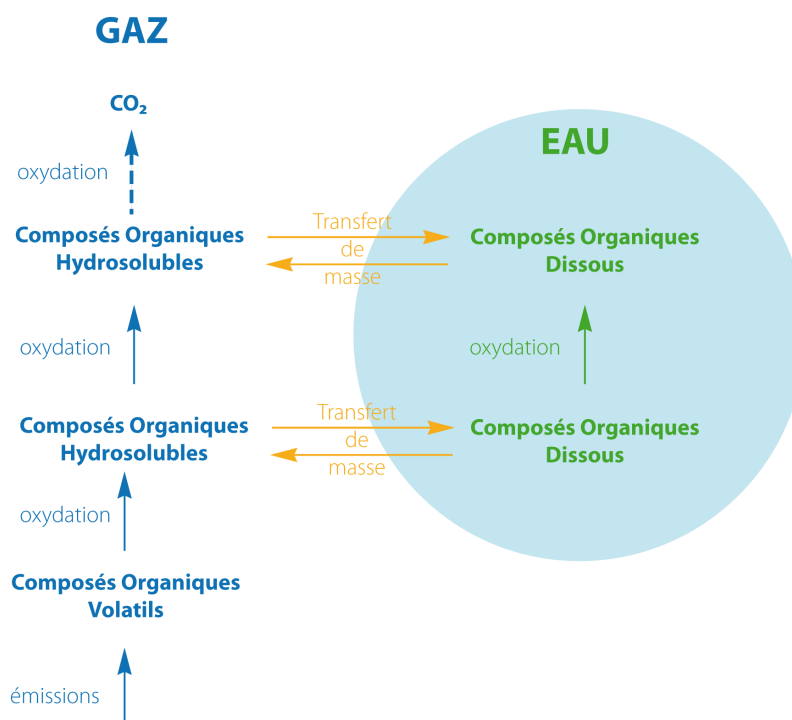


Figure II.1. — Représentation schématique de l'évolution des composés organiques en présence d'une phase aqueuse.

2. La microphysique des nuages

La distribution en taille et le type des hydrométéores sont déterminés par les processus microphysiques. Les principaux processus de formation et évolution de l'eau liquide qui régissent la distribution en taille et la concentration des gouttelettes nuageuses sont présentés ici. La glace joue également un rôle très important dans la microphysique des nuages. Particulièrement, la formation des plus grosses gouttes de pluie et grêlons ne peut s'expliquer que par des phénomènes impliquant la glace. Cependant, comme ce travail s'intéresse à l'oxydation des COV dans la phase liquide, seuls les nuages dits "chauds", *i.e.* sans glace, sont décrits. Les informations qui suivent sont principalement tirées de Pruppacher et Klett (1997); Seinfeld et Pandis (2006).

■ Condensation de la vapeur d'eau

L'eau condense lorsque l'air devient saturé en vapeur d'eau. La saturation en vapeur d'eau est atteinte lorsque la pression partielle de vapeur d'eau e est supérieure à la pression de vapeur saturante de l'eau e_S . e_S dépend principalement de la température. La saturation en vapeur d'eau (l'humidité relative) est définie comme :

$$S = \frac{e}{e_S} \quad (\text{II.1})$$

On l'exprime généralement en %. La nucléation homogène des gouttelettes d'eau est thermodynamiquement impossible dans les conditions atmosphériques : il faudrait atteindre une sursaturation d'environ 500 % pour réaliser des gouttelettes à partir de vapeur d'eau seule. Dans l'atmosphère, à l'intérieur des nuages, la saturation dépasse rarement 101 %. Dans ces conditions, la condensation de l'eau n'est possible que grâce à la nucléation hétérogène, qui a lieu à la surface de particules d'aérosol préexistantes, les noyaux de condensation nuageuse (CCN, cloud condensation nuclei).

■ Activation des gouttelettes

En supposant que le CCN se dissout entièrement au contact de l'eau, l'équilibre entre une gouttelette et l'air humide est décrit par l'équation de Köhler. Cette équation donne la saturation à l'équilibre S_{eq} pour une gouttelette de rayon r donné et peut se présenter selon :

$$S_{eq} = \exp\left(\frac{A}{r} - \frac{B}{r^3}\right) \quad (\text{II.2})$$

Le premier terme de l'exponentielle représente l'effet Kelvin, qui montre que pour une température donnée, la pression de vapeur saturante à la surface d'une particule est plus grande que sur une surface plane. La pression de vapeur saturante augmente lorsque le rayon de la goutte diminue. Le terme A vaut :

$$A = \frac{2M_w\sigma}{RT\rho_w} \quad (\text{II.3})$$

M_w et ρ_w sont la masse molaire et la densité de l'eau, σ est la tension de surface, R la constante des gaz parfaits et T la température.

Le second terme dans l'équation de Köhler décrit l'effet de Raoult. C'est l'expression de l'affinité des molécules d'eau pour les ions dissous. Quand la masse dissoute augmente, la pression de vapeur saturante augmente. Le terme B s'exprime selon :

$$B = \frac{3\nu m_s}{4\pi\rho_w} \quad (\text{II.4})$$

ν est le nombre d'ion dissous par molécule de soluté, m_s est la masse dissoute. Cette expression idéalisée prend en compte la nature du soluté à travers ν et les masses molaire et volumique de l'espèce.

La figure II.2 représente la saturation à l'équilibre en fonction du diamètre de la gouttelette (les courbes de Köhler) pour des CCN solubles composés de chlorure de sodium ou de sulfate d'ammonium. Ainsi, la saturation à l'équilibre, et par conséquent la quantité d'eau susceptible de condenser sur une gouttelette, dépend de la taille du CCN ainsi que de sa composition. En pratique, l'effet de solution domine pour les petits rayons tandis que l'effet de la tension de surface domine pour les plus grandes tailles.

Les courbes de Köhler atteignent une saturation maximale critique $S_C = \exp \sqrt{\frac{4A^3}{27B}}$ pour un diamètre critique $D_C = \sqrt{\frac{3B}{A}}$. Pour un CCN soluble initial de diamètre D_i donné et une saturation S donnée, plusieurs cas peuvent se présenter, suivant le diamètre de la particule.

- $S < 100\%$. La particule croît par condensation ou décroît par évaporation pour atteindre l'état d'équilibre sur la branche ascendante de la courbe de Köhler. Cet équilibre est stable et ne permet pas la croissance des gouttelettes d'eau nuageuses. Dans ces conditions, la particule est tout de même majoritairement composée d'eau. Par exemple, dans le cas d'une particule de NaCl de diamètre sec $D_i = 0,1\mu m$, le diamètre de la particule augmente jusqu'à environ $0,67\mu m$ pour une saturation de 100 %. L'eau représente alors 90 % de la masse totale de la particule. Dans ces conditions, on dit que la particule est déliquescence. La figure II.3 décrit le comportement en hystérésis d'une particule de sulfure d'am-

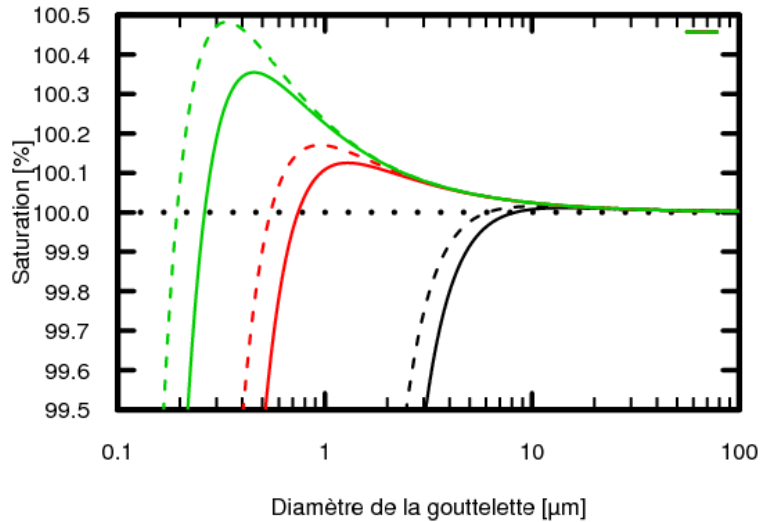


Figure II.2. — Courbes de Köhler pour des particules de NaCl (lignes continues) et $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (lignes discontinues) pour des diamètres secs D_i de 0,05, 0,1 et 0,5 μm à 293 K. Adapté de Seinfeld et Pandis (2006).

monium soumise à une humidité inférieure à la saturation. Lorsque l'humidité augmente, la particule reste solide jusqu'à un seuil appelé le point de déliquescence, à partir duquel la particule absorbe de l'eau spontanément et devient une solution aqueuse. À l'inverse lorsque l'humidité relative diminue dans l'environnement d'une particule déliquescence, la particule s'évapore et cristallise quand l'humidité relative atteint un seuil d'humidité relative appelé le point d'efflorescence. L'efflorescence se situe à une humidité relative inférieure à celle de la déliquescence : ces phénomènes sont en hystérésis. Les humidités relatives auxquelles l'efflorescence et la déliquescence surviennent dépendent de la température et de la nature de la particule. Les particules en suspension peuvent donc contenir de l'eau, même si $S < 100\%$. Les mesures de Engelhart *et al.* (2011) montrent que le contenu en eau liquide pour des aérosols déliquescents est de l'ordre de $10^{-12} - 10^{-11}$ volume d'eau par volume d'air.

- $100\% < S < S_C$. Deux positions d'équilibre sont possibles, la première est stable sur la branche ascendante de la courbe de Köhler, comme dans le cas précédent. Le deuxième équilibre possible se trouve sur la partie descendante de la courbe. Cette position d'équi-

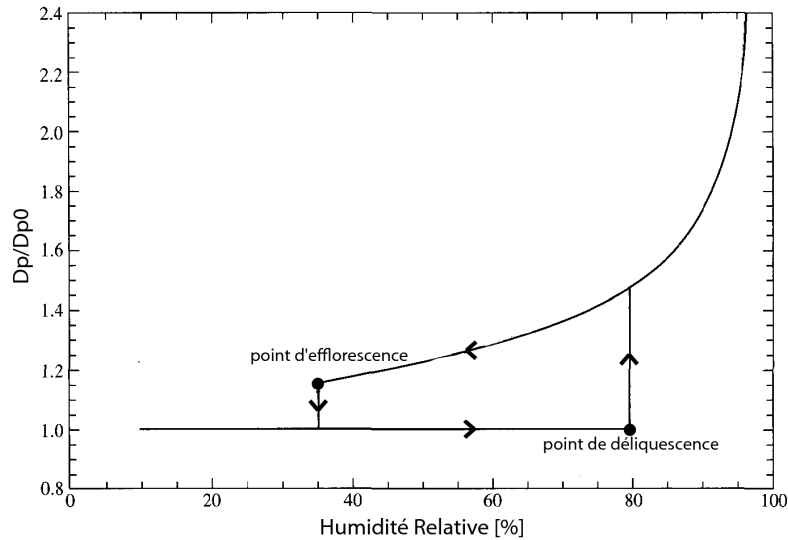


Figure II.3. — Variation du diamètre D_p d'une particule de sulfure d'ammonium en fonction de l'humidité. D_{p0} est le diamètre de la particule pour une humidité relative nulle. Adapté de Seinfeld et Pandis (2006).

libre est instable. Une légère perturbation apportant quelques molécules d'eau augmente le rayon de la gouttelette, diminue la saturation d'équilibre, permet la condensation de vapeur d'eau et déclenche la croissance de la gouttelette. Dans le cas d'une perturbation opposée, le départ de quelques molécules d'eau réduit le rayon de la gouttelette, augmente la saturation d'équilibre et déclenche une évaporation progressive de la gouttelette jusqu'à ce qu'elle atteigne une position d'équilibre sur la branche descendante de la courbe de Köhler.

- $S > S_C$. Dans ce cas, quelle que soit la taille de la gouttelette, la saturation est supérieure à la saturation d'équilibre. La gouttelette nuageuse est activée et la vapeur d'eau condense pour la faire grandir jusqu'à des tailles de l'ordre de la dizaine de μm .

L'activation des aérosols déliquescents en gouttelettes nuageuses ne suffit pas à expliquer les distributions en tailles observées dans les nuages précipitants. Même si la condensation de vapeur d'eau permet d'atteindre rapidement des tailles d'environ $10 \mu m$, la croissance au-delà de ces tailles devient très lente. D'autres phénomènes interviennent pour accélérer la croissance des gouttes nuageuses. Dans un nuage chaud, la croissance par collision/coalescence est responsable des précipitations. Il existe des processus encore plus effi-

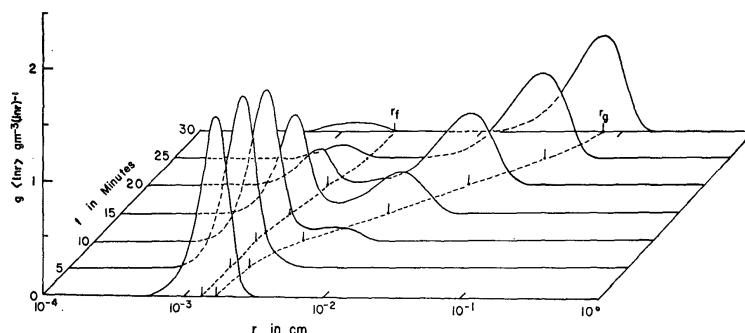


FIG. 4. Time evolution of the initial spectrum for $r_f^0 = 14 \mu\text{m}$, var $x = 1$.

Figure II.4. — Evolution temporelle simulée d'une distribution initiale de gouttelettes de rayon moyen $r = 14 \mu\text{m}$, et de variance $\text{var} r = 1 \mu\text{m}$. Les gouttelettes ne sont soumises qu'à la croissance par condensation et collisions/coalescence. D'après Berry et Reinhardt (1974)

caces, comme l'effet Wegener-Bergeron-Findeisen, mais ils impliquent la présence de glace.

■ Croissance par collisions/coalescence

De manière simplifiée, la distribution en taille de gouttelettes nouvellement activées est monomodale. Berry et Reinhardt (1974) ont montré que la dispersion de ce mode autorise les collisions entre les gouttelettes. En effet, les gouttelettes les plus grosses chutent plus rapidement, ce qui permet les collisions entre gouttelettes, qui seraient plus rares avec une distribution monodispersée. La turbulence dans le nuage contribue également aux collisions entre gouttelettes.

La collision entre deux gouttelettes peut conduire (i) à un rebond et n'avoir aucune conséquence sur la distribution des gouttelettes, (ii) à un transfert de masse entre les gouttes ou (iii) à la coalescence, formant alors une seule goutte de plus grande taille. La détermination du résultat d'une collision dépend de la taille des gouttes impliquées. Des méthodes empiriques et statistiques permettent d'établir des noyaux de coalescence qui peuvent être ensuite intégrés dans les modèles de microphysique (voir Kerkweg *et al.* (2003) par exemple).

La figure II.4 donne un exemple d'une modélisation simplifiée de la croissance d'une distribution de gouttelettes initialement monomodale, soumise uniquement à la croissance par condensation et collisions. Les collisions permettent l'apparition d'un second mode qui se

déplace rapidement vers un rayon de 1 mm. En 30 minutes de simulation, la taille moyenne des gouttelettes a ainsi augmenté de deux ordres de grandeur.

Il existe des processus qui contrecarrent cette croissance. Ainsi, au-delà d'une taille critique de l'ordre de quelques mm, les gouttes ne sont plus sphériques. La déformation des gouttes les fragilise et entraîne leur fragmentation, ce qui produit des gouttes plus petites.

■ Précipitation

Lorsque les gouttelettes atteignent une taille suffisante de l'ordre de 2 mm de rayon, elles précipitent. Il y a donc toujours une limite supérieure au spectre des gouttelettes dans un nuage. En précipitant, les gouttes de pluies entraînent une partie des plus petites gouttelettes situées sur leur trajectoire, ce qui augmente également leur taille lorsqu'il y a collision. A l'opposé, lors de sa chute, une goutte de pluie est susceptible de rencontrer des masses d'air plus sèches dans lesquelles elle s'évapore.

Le cycle de vie d'un nuage est terminé lorsque la masse d'air dans laquelle il se trouve s'assèche, soit à cause des précipitations, soit par mélange avec une masse d'air sèche. Le temps de vie d'un nuage dépend fortement des conditions météorologiques, son altitude et son extension verticale. En se basant sur des statistiques nuageuses issues de Warren *et al.* (1986), Lelieveld et Crutzen (1991) retiennent par exemple, pour leurs simulations, des événements nuageux d'une durée de 2 à 4 h, pour des nuages de basse altitude (1,5 à 5 km) à l'équateur et aux latitudes moyennes.

■ Simplifications pour cette étude

Dans le cadre de cette étude qui s'intéresse à la chimie des nuages, il est nécessaire de s'affranchir des effets de la microphysique. Pour décorréliser chimie et physique, les détails de la microphysique décrits ci-dessus n'ont pas été intégrés. Des contenus en eau liquide constants sont utilisés, typiques d'un aérosol déliquescent ($L = 1 \times 10^{-12}$ volumes d'eau/volumes d'air) ou d'un nuage de type orographique ($L = 3 \times 10^{-7}$ volumes d'eau/volumes d'air). La distribution en taille des gouttelettes n'est pas résolue non plus, une taille typique de $10\mu\text{m}$ est attribuée aux gouttelettes, ce qui correspond au mode principal de la distribution de gout-

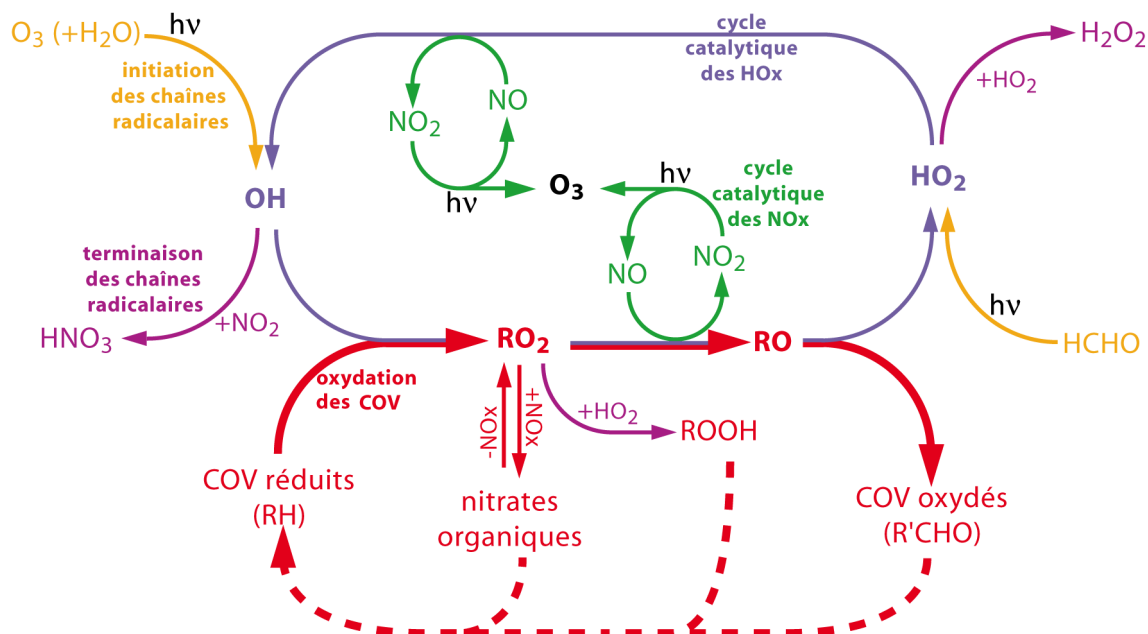


Figure II.5. — Représentation schématique des principaux mécanismes impliqués dans l'oxydation troposphérique des composés organiques. D'après Camredon (2007)

telettes mesurées dans un nuage orographiques par Wieprecht *et al.* (2005). En procédant de la sorte, certains processus ne sont pas pris en compte. En particulier, la redistribution microphysique des espèces chimiques, dont la distribution est modifiée lorsqu'il y a des collisions entre gouttelettes. De plus, la taille des gouttelettes joue un rôle important dans la cinétique de dissolution des espèces chimiques, ce qui peut entraîner une réactivité différente suivant la taille des gouttelettes (voir par exemple Leriche *et al.* (2001); Tilgner *et al.* (2005)).

3. La chimie de l'air interstitiel

3.1. D'où viennent les oxydants ?

Pour oxyder les composés organiques troposphériques, l'intervention d'espèces radicalaires très réactives est indispensable. Les principales espèces responsables de l'oxydation gazeuse sont le radical hydroxyle OH, l'ozone O₃ et le radical nitrate NO₃. Leurs concen-

trations sont contrôlées par le système HOx/NOx/COV, schématisé sur la figure II.5. Les HOx sont formés principalement par la photolyse de l'ozone en présence d'eau qui forme le radical OH. Dans la troposphère libre, la photolyse de l'acide nitreux contribue aussi à la production de OH. La photolyse du formaldéhyde produit également des radicaux HO₂. OH est le principal oxydant atmosphérique et contrôle le temps de vie des NOx et de la plupart des COV. L'oxydation des COV par OH forme des radicaux peroxydes RO₂. La réaction de NO avec les peroxydes ou HO₂ est une source d'ozone lorsque le NO₂ formé est photolysé. Les HOx (OH + HO₂ + RO₂) et les NOx (NO + NO₂) forment ainsi deux cycles catalytiques imbriqués qui jouent un rôle déterminant dans l'oxydation des COV.

Les NOx sont émis principalement sous forme de NO par les activités anthropiques. Les combustions de carburants fossiles et de biomasse sont responsables de la majorité des émissions de NOx. Les éclairs et les émissions des sols sont des sources secondaires de NOx. Les NOx ont une durée de vie de l'ordre de la journée et sont éliminés par leur oxydation en acide nitrique (HNO₃), particulièrement par la réaction $\text{OH} + \text{NO}_2 \longrightarrow \text{HNO}_3$. L'acide nitrique est ensuite éliminé de la troposphère par dépôt sec ou humide. Les concentrations de NOx sont très hétérogènes : proche des zones d'émissions, elles peuvent monter jusqu'à plusieurs centaines de ppb, alors que dans les zones éloignées elles peuvent chuter à des valeurs de l'ordre de la dizaine de ppt.

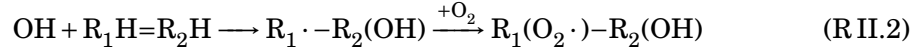
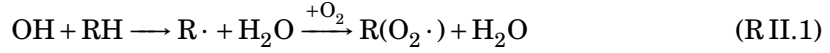
3.2. Oxydation gazeuse des COV

■ Réactivité des COV avec OH

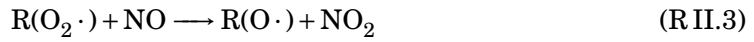
L'oxydation des COV est décrite dans cette partie qui résume ce qui a déjà été exposé dans de nombreux ouvrages (Finlayson-Pitts et Pitts (2000); Seinfeld et Pandis (2006); Atkinson (2000)). Elle est principalement régie par leur réaction avec le radical OH. L'attaque du radical OH sur un hydrocarbure procède de la façon suivante :

- OH arrache un atome d'hydrogène ou s'additionne sur une double liaison pour former un

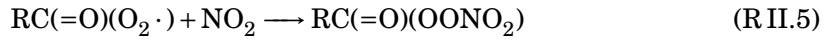
radical alkyle, qui réagit très rapidement avec l'oxygène et donne un radical peroxyde :



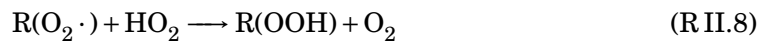
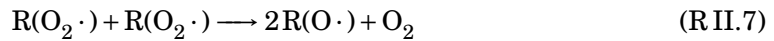
– Le radical peroxyde peut, dans un milieu riche en NOx, réagir avec NO pour former un radical alkoxyde ou un nitrate organique :



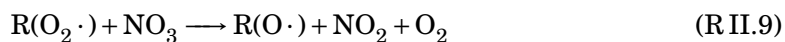
Les radicaux peroxyacyles réagissent avec NO₂, pour former des PAN stables qui se décomposent thermiquement pour reformer RO₂ + NO₂ :



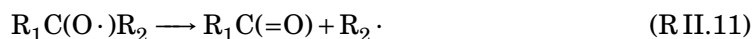
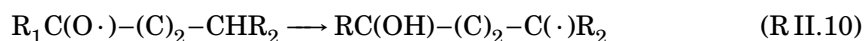
Si le milieu est pauvre en NOx, les radicaux peroxydes peuvent réagir entre eux ou avec HO₂ pour former un radical alkoxyde ou des composés stables (alcool, aldéhyde, hydroperoxyde) :



Enfin, la nuit, NO₃ peut réagir avec les radicaux peroxydes et convertir R(O₂·) en R(O·) :



- Un radical alkoxy peut s'isomériser (1-5), se décomposer ou réagir avec O_2 pour produire des radicaux alkyles ou des composés stables.



■ NO_3 + COV

NO_3 agit comme OH sur les COV, l'attaque initiale du radical formant également un radical alkyl par abstraction d'hydrogène ou par addition sur les doubles liaisons.



L'oxydation par NO_3 est souvent négligeable puisque ce radical est très rapidement photolysé le jour. Cependant son rôle d'oxydant atmosphérique est important la nuit, lorsque la réactivité avec NO_3 prend le pas sur la réactivité avec OH.

■ O_3 + COV

L'ozone est susceptible de réagir avec les composés organiques insaturés. L'addition électrophile est la réaction la plus probable lorsqu'un composé portant une double liaison $\text{C}=\text{C}$ est en présence d'ozone. Cette addition forme un ozonide qui se décompose rapidement en un composé carbonylé stable et un diradical de Criegee (voir figure II.6). La décomposition de ce diradical produit ensuite des composés carbonylés ou des esters, suivant la structure de la molécule.

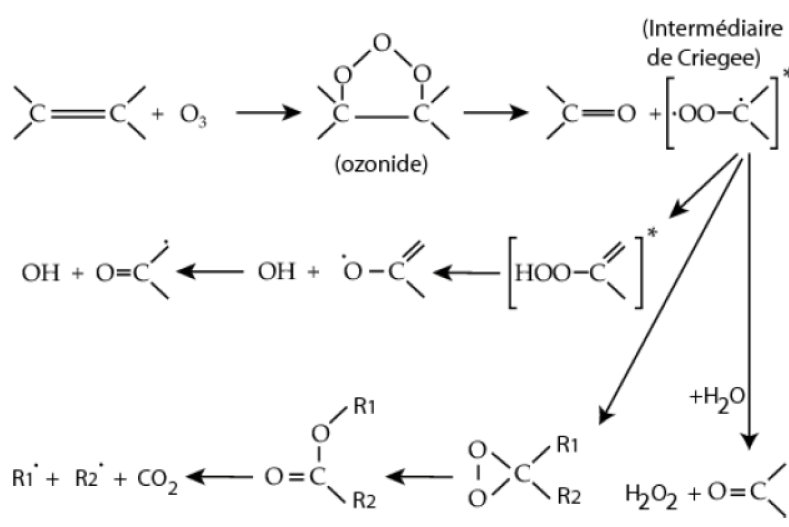
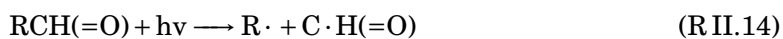


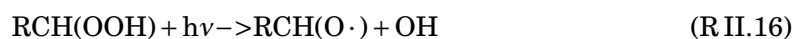
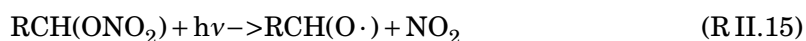
Figure II.6. – Ozonolyse d'un alcène et formation de l'intermédiaire de Criegee. D'après Valorso (2011).

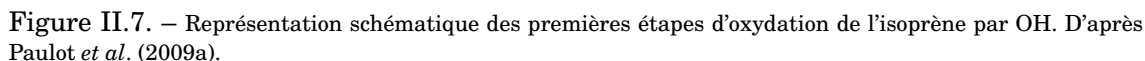
■ Photolyse des COV

Les COV portant des groupements carbonyles, hydroperoxydes ou nitrates sont susceptibles d'être photolysés. En effet ces groupements fonctionnels peuvent interagir avec le rayonnement solaire UV, ce qui provoque la décomposition des COV par rupture de liaison chimique. La photolyse des carbonyles entraîne une rupture de liaison carbone-carbone en alpha de la fonction carbonylée, par exemple dans le cas d'un aldéhyde :



Les photolyses des nitrates et hydroperoxydes produisent respectivement NO_2 et OH :





La figure II.7 illustre les premières étapes d'oxydation de l'isoprène par OH. La première étape consiste en l'addition du radical sur l'un des quatre atomes de carbone participant à l'une des deux doubles liaisons de la molécule. Quatre radicaux hydroxy-péroxyes sont formés, qui produisent des composés stables comme la méthylvinylcétone (MVK), la méthacroléine (MACR) ou des hydroxy-nitrates dérivés de l'isoprène (ISOPN). L'isomérisation de radicaux péroxyes conduit également, après plusieurs étapes d'oxydation, à la formation d'une grande variété de composés multifonctionnels comme le 2,4-dihydroxy-2-méthyl-3-oxobutanal (DHMOB) qui porte quatre fonctions oxygénées et apparaît dès la deuxième génération d'espèces stables. On identifie également des espèces stables à chaîne courte, comme le glyoxal (GLYX), le méthylglyoxal (MGLY) et le glycolaldéhyde (GLYC) dont la fragmentation mène ultimement à la production de CO₂. Ces dernières espèces ont été également identifiées comme des contributeurs importants à la formation d'aérosol organiques secondaires (voir par exemple Carlton *et al.* (2009)). En effet, ces espèces à chaîne courte

fortement oxygénées sont susceptibles de réagir par des réactions d'accrétion comme l'oligomérisation. Les oligomères sont peu volatiles, ce qui permet leur condensation dans l'aérosol organique.

■ L'oxydation fonctionnalise ou raccourcit la chaîne carbonée

Les espèces secondaires stables formées sont globalement plus oxydées que leur espèce parente. Elles réagissent ensuite suivant des principes similaires à ceux présentés ci-dessus. Ainsi, l'oxydation troposphérique conduit, par l'ajout de fonctions oxygénées sur le squelette carboné, à former des espèces de plus en plus oxydées d'une part, mais également, par le biais des ruptures de liaisons C-C des radicaux alcoxyles, à réduire la taille du squelette carboné. Ces deux phénomènes sont respectivement appelés la fonctionnalisation et la fragmentation des composés organiques volatils. Les travaux de Donahue *et al.* (2012) et Aumont *et al.* (2012) montrent que l'identification de la contribution de chacun de ces deux processus à l'évolution de la matière organique est cruciale dans la compréhension de la formation d'AOS.

■ La chimie des COV secondaires est mal connue

L'oxydation des composés organiques en CO_2 est progressive et multigénérationnelle. Pour construire la Figure II.2 et, de manière générale, décrire l'oxydation atmosphérique des composés organiques, il est indispensable de connaître la cinétique des réactions impliquées et les produits formés. Or les mécanismes d'oxydation de la matière organique ont pour effet d'augmenter drastiquement la variété des espèces organiques dans l'atmosphère. Cependant, seule une très faible partie des réactions impliquées dans la dégradation atmosphérique des COV a été étudiée expérimentalement. Ces réactions concernent principalement des hydrocarbures primaires fortement émis, d'origine biogénique ou anthropique (voir Calvert *et al.* (2002, 2011, 2008, 2000)). On connaît par contre très mal la chimie des produits oxydés issus des multiples générations d'oxydation d'un composé primaire.

4. Sources de composés organiques dans l'eau

4.1. La loi de Henry

Une espèce chimique gazeuse au contact de l'eau est susceptible de s'y dissoudre. Henry (1803) a montré que la concentration aqueuse d'une espèce soluble A est directement proportionnelle à la pression partielle de cette espèce en phase gazeuse. La loi de Henry est généralement décrite ainsi :

$$[A] = H_A p_A \quad (\text{II.5})$$

où $[A]$ [M] et p_A [atm] sont respectivement la concentration en phase aqueuse et la pression partielle de l'espèce A . H_A [M atm⁻¹] est sa constante de Henry. Cette constante est caractéristique de l'espèce A et détermine sa solubilité. H_A dépend de la température suivant la loi de van't Hoff :

$$H_A(T) = H_A(298) \times \exp\left(\frac{\Delta H_{\text{solv},A}}{R} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T}\right)\right) \quad (\text{II.6})$$

$\Delta H_{\text{solv},A}$ [kJ mol⁻¹] est l'enthalpie de dissolution de l'espèce A .

L'équilibre de dissolution peut être déplacé lorsque l'espèce dissoute subit des transformations chimiques. En particulier, les espèces carbonylées s'hydratent et les acides se dissocient. Par exemple, le formaldéhyde se dissout avec une constante de Henry $H_{\text{CH}_2\text{O}}$ et s'hydrate avec une constante d'hydratation $K_{H,\text{CH}_2\text{O}}$ selon :



La quantité de formaldéhyde totale peut s'exprimer de la manière suivante :

$$[\text{CH}_2\text{O}]_{\text{total}} = [\text{CH}_2\text{O}] + [\text{CH}_2(\text{OH})_2] = [\text{CH}_2\text{O}](1 + K_{H,\text{CH}_2\text{O}}) \quad (\text{II.7})$$

En combinant avec l'équation II.5 :

$$[\text{CH}_2\text{O}]_{\text{total}} = H_{\text{CH}_2\text{O}}(1 + K_{H,\text{CH}_2\text{O}})p_{\text{CH}_2\text{O}} \quad (\text{II.8})$$

En posant $H_{CH_2O}^{\text{eff}} = H_{CH_2O}(1 + K_{H,CH_2O})$:

$$[CH_2O]_{\text{total}} = H_{CH_2O}^{\text{eff}} p_{CH_2O} \quad (\text{II.9})$$

Ceci est équivalent à la loi de Henry, exprimée pour l'espèce totale dissoute. H^{eff} est la constante de Henry effective. En pratique, dans le cas du formaldéhyde, on passe de $H_{CH_2O} = 2,5 \text{ M atm}^{-1}$ à $H_{CH_2O}^{\text{eff}} = 93 \text{ M atm}^{-1}$. Le formaldéhyde est ainsi 40 fois plus soluble grâce à son hydratation. Les mesures de laboratoire accèdent en général directement à la valeur de H^{eff} . On peut suivre la même démarche pour les acides monocarboxyliques comme l'acide formique, en utilisant la constante d'acidité $K_{A,HCOOH}$:

$$[HCOOH]_{\text{total}} = [HCOOH] + [HCOO^-] = H_{HCOOH} \left(1 + \frac{K_{A,HCOOH}}{[H^+]} \right) p_{HCOOH} \quad (\text{II.10})$$

Dans ce cas, $H_{HCOOH}^{\text{eff}} = H_{HCOOH} \left(1 + \frac{K_{A,HCOOH}}{[H^+]} \right)$, et :

$$[HCOOH]_{\text{total}} = H_{HCOOH}^{\text{eff}} p_{HCOOH} \quad (\text{II.11})$$

4.2. Partitionnement

Dans des conditions atmosphériques données, il est possible de calculer le coefficient de partitionnement ξ_A d'une espèce chimique A :

$$\xi_A = \frac{N_A^{aq}}{N_A^{aq} + N_A^g} = \left(1 + \frac{1}{H_A^{\text{eff}} R T L} \right)^{-1} \quad (\text{II.12})$$

N_A^{aq} et N_A^g [molec cm⁻³ d'air] sont respectivement les concentrations de A en phase aqueuse et en phase gazeuse par unité de volume d'air. $R = 0,0826 \text{ atm M}^{-1} \text{ K}^{-1}$ est la constante des gaz parfaits, T [K] la température et L volumes d'eau/volumes d'air est le contenu en eau liquide. La figure II.8 représente la variation du coefficient de partitionnement en fonction de la constante de Henry effective, pour deux contenus en eau liquide : $L = 10^{-12}$, valeur faible typique d'un aérosol déliquescent (Engelhart *et al.* (2011)) et $L = 3 \times 10^{-7}$, valeur

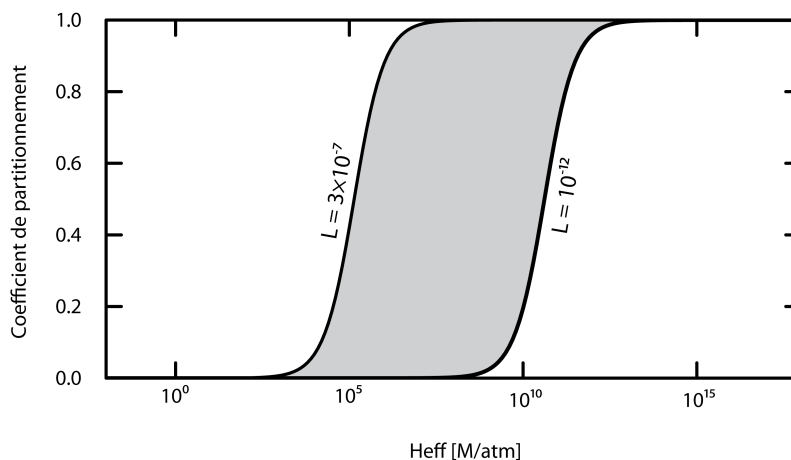


Figure II.8. – Variation du coefficient de partitionnement en fonction de la constante de Henry effective, pour $T = 293\text{ K}$, pour des contenus en eau liquide $L = 10^{-12}$ et $L = 3 \times 10^{-7}$.

moyenne rencontrée dans des nuages orographiques (Wieprecht *et al.* (2005)).

Même dans des conditions non nuageuses, toute espèce dont la constante de Henry effective est supérieure à $H^{\text{eff}} = 10^{12}\text{ M atm}^{-1}$ se retrouve quasi intégralement dans la phase aqueuse ($\xi > 99\%$). À l’opposé, si $H^{\text{eff}} < 10^2\text{ M atm}^{-1}$, la fraction dissoute d’une espèce reste négligeable dans les conditions atmosphériques, même très humides ($\xi < 1\%$). Sur la figure II.8, la région pour laquelle les espèces sont significativement présentes dans les deux phases a été grisée. Pour H^{eff} à droite de cette région, les espèces chimiques sont majoritairement distribuées en phase aqueuse ; pour H^{eff} à gauche de cette région, les espèces chimiques sont majoritairement distribuées en phase gazeuse.

4.3. Modèle dynamique de Schwartz

En ce qui concerne les nuages, la principale limitation de la loi de Henry vient du fait qu’elle ne donne que les concentrations d’équilibre. Le transfert de masse entre les phases nécessaire pour atteindre cet équilibre n’est pas instantané dans les nuages. Les campagnes de mesures dans les nuages montrent que les concentrations des espèces chimiques en phase gazeuse et aqueuse ne sont pas à l’équilibre de Henry (voir par exemple Winiwarter *et al.* (1994); Voisin *et al.* (2000)). Cet écart à l’équilibre peut provenir du temps de transfert de masse entre les phases qui, s’il est plus long que le temps caractéristique des processus

chimiques gazeux ou aqueux, peut ralentir ou empêcher la mise à l'équilibre du système.

Pour déterminer le temps caractéristique du transfert de masse, Schwartz (1986) a proposé une formalisation dynamique du transfert de matière à l'interface entre les gouttelettes et le gaz. Le transfert d'une espèce donnée depuis le gaz vers une gouttelette est décomposé en deux étapes successives :

- La diffusion depuis la phase gazeuse vers la surface de la gouttelette. Le temps caractéristique de la diffusion gazeuse τ_{dg} [s] est le temps requis pour atteindre un profil de concentration stationnaire de l'espèce autour de la gouttelette.

$$\tau_{dg} = \frac{r^2}{4D_g} \quad (\text{II.13})$$

r [cm] est le rayon de la gouttelette et D_g [cm² s⁻¹] est le coefficient de diffusion en phase gazeuse.

- Le transfert à travers l'interface gaz-liquide. Le temps caractéristique τ_i [s] est le temps nécessaire pour atteindre un équilibre de Henry local à l'interface de la gouttelette.

$$\tau_i = \frac{4r}{3v\alpha} \quad (\text{II.14})$$

v [cm s⁻¹] est la vitesse moléculaire moyenne. α est le coefficient d'accommodation ; c'est la fraction de molécules gazeuses incidentes qui entrent effectivement dans la phase liquide.

Le temps caractéristique τ_t associé au transport de A vers la phase aqueuse est défini comme la somme de τ_{dg} et τ_i :

$$\tau_t = \frac{r^2}{4D_g} + \frac{4r}{3v\alpha} \quad (\text{II.15})$$

Le temps caractéristique τ_{ra} d'une transformation chimique en phase aqueuse pour l'espèce A est défini par :

$$\tau_{ra} = -\frac{[A]}{d[A]/dt} \quad (\text{II.16})$$

$d[A]/dt$ est déterminé par les réactions chimiques impliquant A et dépend des concentra-

tions des autres espèces chimiques ainsi que des constantes de réaction. À des fins de comparaison, ce temps de vie en phase aqueuse peut être exprimé relativement à la concentration gazeuse C_A de A :

$$\tau_{rg} = -\frac{C_A}{(d[A]/dt)} \quad (\text{II.17})$$

En supposant que la concentration aqueuse est uniforme et satisfait à la loi de Henry, $C_A = H_A^{\text{eff}} RT[A]$. H_A^{eff} est la constante de Henry effective de A. τ_{rg} devient :

$$\tau_{rg} = \frac{\tau_{ra}}{H_A^{\text{eff}} RT} \quad (\text{II.18})$$

Pour déterminer l'importance du temps de transport sur la réactivité aqueuse, il faut comparer τ_{rg} à τ_t . Si le temps caractéristique de transport est notablement plus court que le temps caractéristique associé aux puits en phase aqueuse, alors il est négligeable et l'équilibre de Henry est suffisant pour décrire le partage entre les phases. Pour cela, la condition à respecter est :

$$\tau_t \ll \tau_{rg} \quad (\text{II.19})$$

$$\frac{r^2}{4D_g} + \frac{4r}{3v\alpha} \ll \frac{\tau_{ra}}{H_A^{\text{eff}} RT} \quad (\text{II.20})$$

$$H_A^{\text{eff}} RT \left(\frac{r^2}{4D_g} + \frac{4r}{3v\alpha} \right) \ll \tau_{ra} \quad (\text{II.21})$$

La figure II.9 reporte la valeur limite en fonction du rayon de la particule et la constante de Henry effective de l'espèce considérée. Par exemple, en considérant une gouttelette de rayon $r = 10 \mu\text{m}$ ainsi qu'un radical comme OH ayant une durée de vie de l'ordre de 10^{-5} s dans l'eau et une constante de Henry de 25 M atm^{-1} , les lignes continues de la figure II.9 indiquent que le temps caractéristique de transport est toujours plus long que le temps de vie dans l'eau, quelque soit le coefficient d'accommodation considéré. Dans le cas d'une espèce comme le glyoxal ($\tau_{ra} \approx 10^3$ s, $H^{\text{eff}} \approx 10^5 \text{ M atm}^{-1}$), le temps de transport est du même ordre de grandeur que le temps caractéristique d'oxydation si le coefficient d'accommodation est faible. Pour les plus grandes valeurs de α , il devient négligeable. La cinétique

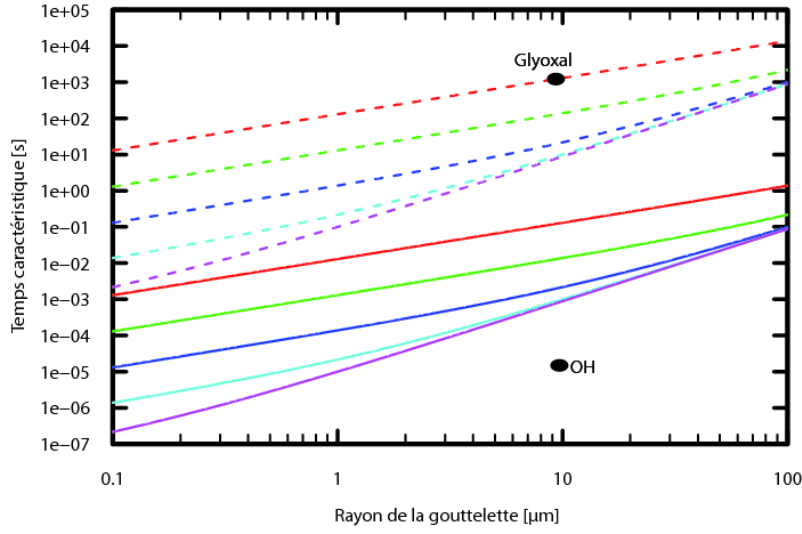


Figure II.9. — $H^{\text{eff}}RT \times \tau_t$ pour différents coefficients d'accommodation $\alpha = 1$ (rose), $0,1$ (cyan), 10^{-2} (bleu), 10^{-3} (vert), et 10^{-4} (rouge). Les lignes discontinues correspondent au cas où $H^{\text{eff}} = 1 \times 10^5 \text{ M atm}^{-1}$ et les lignes continues correspondent à $H^{\text{eff}} = 10 \text{ M atm}^{-1}$.

du transfert de masse est néanmoins à prendre en compte dans la plupart des cas.

■ Limites de ce modèle pour les espèces à courte durée de vie dans l'eau

Les espèces à très courte durée de vie dans l'eau subissent les effets de la diffusion en phase aqueuse. Le temps caractéristique τ_{da} [s] est le temps requis pour atteindre un profil de concentration homogène et stationnaire de l'espèce à l'intérieur de la gouttelette.

$$\tau_{da} = \frac{r^2}{\pi^2 D_a} \quad (\text{II.22})$$

D_a [$\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$] est le coefficient de diffusion en phase aqueuse. Par exemple, le radical OH est le principal oxydant en phase aqueuse. Jacob (1986) a modélisé la chimie radicalaire nuageuse à l'aide d'un modèle simple et estimé la durée de vie de OH dans l'eau à $\tau_{ra,OH} \approx 6,5 \times 10^{-5} \text{ s}$; avec des gouttelettes d'un rayon de $10 \mu\text{m}$, $\tau_{da} \approx 5 \times 10^{-3} \text{ s}$. Ainsi, OH n'est pas distribué de façon homogène dans la gouttelette et Jacob (1986) a pu modéliser un profil de concentration du radical à l'interface eau-gaz (Figure II.10).

OH produit à l'intérieur de la goutte est consommé avant d'atteindre l'interface eau-gaz. À l'intérieur de la gouttelette, la concentration est contrôlée par les transformations chi-

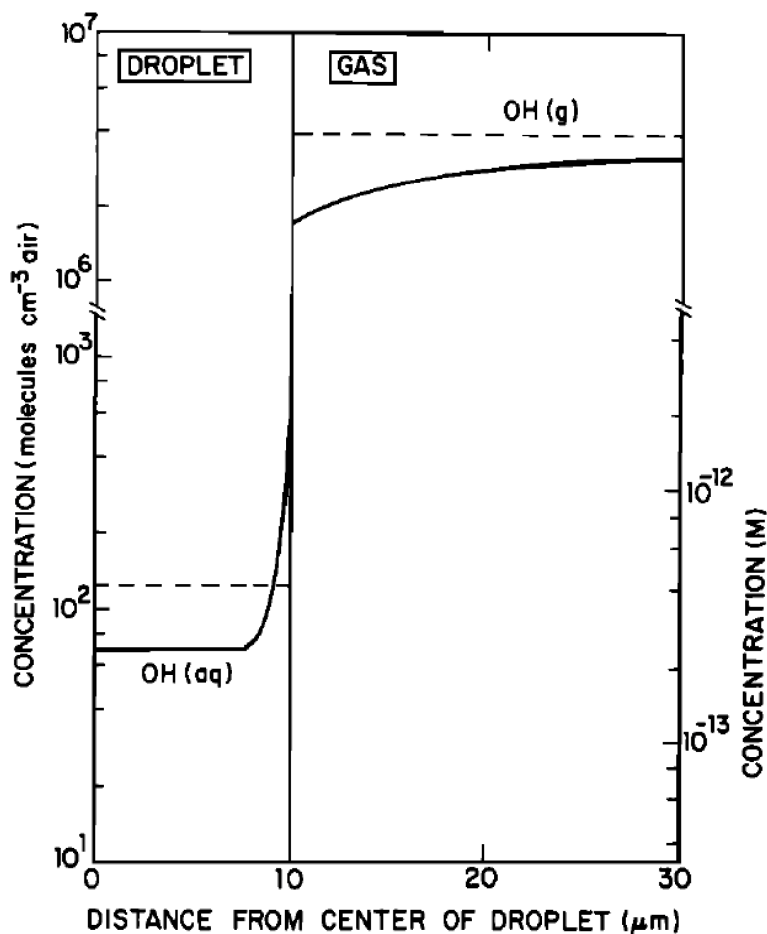


Figure II.10. — Modélisation du profil des concentrations de $\text{OH}_{(aq)}$ et $\text{OH}_{(g)}$ en fonction de la distance au centre de la gouttelette, une heure après la formation du nuage. Les lignes discontinues représentent les concentrations moyennes dans chaque phase. D'après Jacob (1986).

miques; elle est donc proche de l'état quasi-stationnaire induit par les sources et les puits aqueux de OH. Près de la surface, les radicaux transférés depuis la phase gazeuse réagissent avant d'atteindre le centre de la gouttelette. Par ailleurs, la concentration gazeuse de OH près de l'interface est plus basse que la moyenne parce que la diffusion en phase gazeuse limite le transport de $\text{OH}_{(g)}$ vers la gouttelette. Le puits que constitue le transfert de masse entraîne donc une réduction locale des concentration gazeuses.

Cet effet de la diffusion aqueuse n'affecte que les radicaux à très courte durée de vie dans l'eau, et uniquement à proximité de l'interface. En dehors de OH et NO_3 , la réactivité des

espèces dissoutes n'est pas limitée par τ_{da} . Les modèles sont peu sensibles à l'inhomogénéité spatiale des concentrations des espèces à courte durée de vie dans la phase aqueuse (Jacob (1986)). En effet, le transfert de masse n'est pas la seule source de ces espèces dans l'eau. Par exemple, la photolyse de H_2O_2 est une source importante de radicaux OH dans l'eau. Or, H_2O_2 a une durée de vie suffisamment longue pour ne pas être affecté par la diffusion aqueuse. La source de OH liée à H_2O_2 est donc homogène dans la goutte et elle tend à compenser l'hétérogénéité causée par la diffusion aqueuse. En première approche, cette dernière peut alors être négligée.

5. Chimie organique de la phase aqueuse nuageuse

Une fois dans l'eau, les composés organiques subissent des transformations chimiques comparables à ce qu'ils rencontrent en phase gazeuse.

5.1. Les oxydants en phase aqueuse

Les composés organiques dissous sont principalement oxydés par OH, NO_3 et dans une moindre mesure par O_3 . Ces oxydants ont deux sources possibles : soit ils proviennent de la dissolution des espèces gazeuses, soit ils sont produits directement dans la gouttelette. Les espèces qui interviennent dans le système HOx/NOx/Ox (cf section II-3) n'ont pas toutes la même solubilité. Le tableau II.1 recense les constantes de Henry de ces espèces. Les NOx sont des espèces très peu solubles, à l'inverse de OH et HO_2 (voir tableau II.1). La figure II.11 décrit le cycle catalytique impliquant OH, HO_2 et H_2O_2 , ainsi que ses rétroactions sur la chimie gazeuse.

Espèces	OH	HO_2	H_2O_2	O_3	NO	NO_2	NO_3	HNO_3
H^{eff} (298 K) [M atm^{-1}]	25	9×10^3	1×10^5	1×10^{-2}	2×10^{-3}	1×10^{-2}	6×10^{-3}	2×10^5

Tableau II.1.: Constantes de Henry à 298K des principales espèces impliquées dans le système HOx/NOx/Ox.

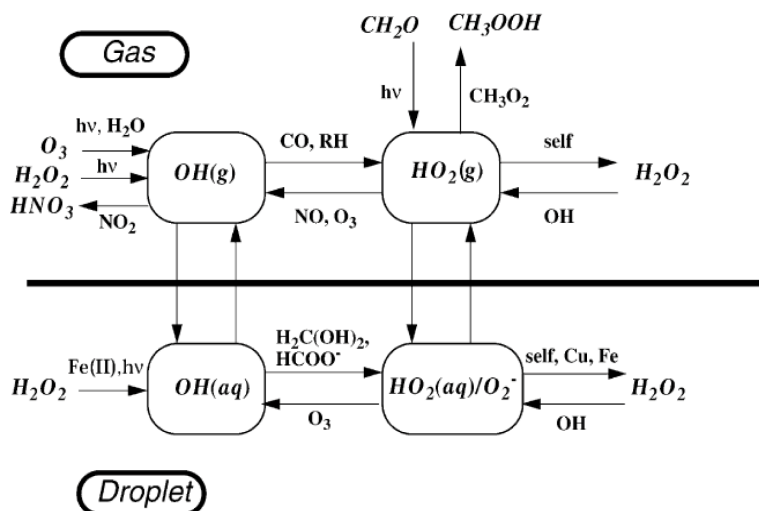


Figure II.11. – Réactivité de OH et HO₂ en phase aqueuse. D'après Jacob (2000).

■ Le rôle des métaux de transition

La présence d'ions de métaux de transition (transition metallic ions, TMI) est une spécificité de la chimie nuageuse. La synthèse de Deguillaume *et al.* (2005) s'intéresse à leur interaction avec la chimie radicalaire nuageuse, et fournit les informations présentées dans cette partie. Les TMI viennent de la dissolution des aérosols à l'intérieur des gouttelettes, que ce soit par lessivage ou par condensation hétérogène de l'eau sur la particule. Les principaux TMI sont :

- Le fer, dans l'état d'oxydation +II, sous forme de Fe²⁺, Fe(OH)⁺, et dans l'état d'oxydation +III, sous forme de Fe³⁺, Fe(OH)²⁺ et Fe(OH)₂⁺. Fe(III) peut également se lier avec des ions oxalates (C(=O)(O-)C(=O)(O-)) pour former des complexes Fe(III)-oxalate. C'est le TMI majoritaire en phase aqueuse avec des concentrations variant entre 10⁻⁶ et 10⁻³ mol L⁻¹ dans les gouttelettes nuageuses (Deguillaume *et al.* (2005)).
- Le cuivre et le manganèse. Ils existent majoritairement sous les formes Cu(I)/Cu(II) d'une part, et Mn(II) d'autre part. Ces deux métaux sont moins abondants que le fer et leurs concentrations varient entre 10⁻⁹ et 10⁻⁵ mol L⁻¹ (Deguillaume *et al.* (2005)).

Dans tous les cas, les concentrations des TMI sont soumises à une grande variabilité, dépendant des paramètres météorologiques, des sources d'aérosols et du pH des gouttelettes. De manière générale, les plus fortes concentrations de métaux de transition sont rencontrées dans les zones polluées.

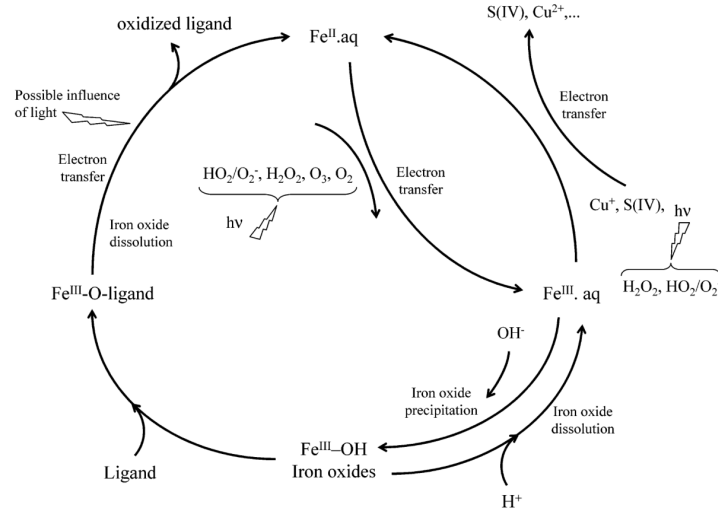
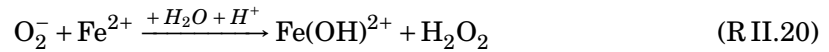
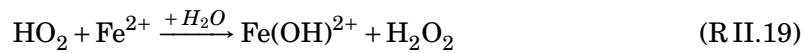


Figure II.12. — Schéma réactionnel pour Fe(II)/Fe(III) avec et sans lumière, dans l'eau atmosphérique. Deguillaume *et al.* (2005), d'après Behra et Sigg (1990).

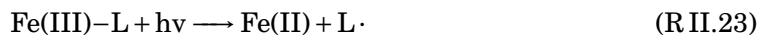
La spéciation des TMI est contrôlée par des cycles d'oxydo-réduction. Ils sont décrits dans la figure II.12 pour le fer. Les réactions principales sont les suivantes :



Le fer et les autres TMI interviennent dans les processus chimiques qui gouvernent les concentrations de HO et HO₂. La figure II.11 montre ainsi que la réaction de Fenton catalyse la production de radicaux OH :

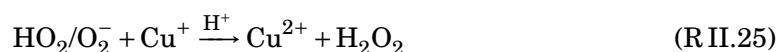


La photolyse des complexes de Fer(III) est également une source importante de radicaux :



où L est un ligand organique, par exemple l'ion oxalate.

Le cuivre réagit avec HO_2/O_2^- comme le fer et produit des radicaux OH à partir de H_2O_2 dans une réaction de type Fenton :



Les TMI peuvent réagir entre eux et avoir une influence sur leurs spéciations mutuelles :



Quant au manganèse, ses faibles concentrations et réactivités l'empêchent de jouer un rôle significatif dans la chimie des HOx.

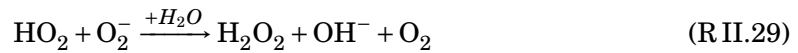
■ OH, HO_2 et O_3

Les études de modélisation de Lelieveld et Crutzen (1991) et de Jacob (2000) suggèrent que les concentrations de HO_2 et OH peuvent atteindre des niveaux relativement élevés dans des gouttelettes nuageuses. La dissolution de OH dans l'eau n'a qu'un faible impact sur sa réactivité gazeuse à cause de sa durée de vie déjà très faible, mais elle constitue une source significative de ces radicaux dans l'eau. La réaction de Fenton ($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \text{OH}\cdot$) et la photolyse de H_2O_2 sont les principales sources de radicaux OH en phase aqueuse (respectivement 33 % et 26 % du total des sources de OH selon Herrmann *et al.* (2005a), par exemple).

Le radical HO_2 est très soluble car il est très rapidement dissocié en O_2^- .



O_2^- est notablement plus réactif que HO_2 en phase aqueuse et constitue donc un puits très efficace pour HO_2 . Par exemple, le transfert d'électron de O_2^- vers HO_2 est très rapide et conduit à une production de H_2O_2 plus rapide que la réaction équivalente en phase gazeuse.



Jacob (1986) a ainsi montré qu'un évènement nuageux peut réduire la concentration de HO_2 de 70 % (pH = 4) à 90 % (pH = 5). En conséquence, NO et HO_2 ne peuvent plus coexister dans les nuages. La réaction de production d'ozone par réaction de NO avec HO_2 est supprimée. Même si il existe une réaction équivalente en phase aqueuse, elle produit l'ion peroxyinitrite et constitue un puits de NOx (Huie (1995)) :



La réaction en phase gazeuse $\text{HO}_2 + \text{O}_3 \longrightarrow \text{OH}$ est également ralentie par la dissolution de HO_2 , ce qui réduit la perte d'ozone en phase gazeuse.

■ Ozone

La photolyse aqueuse de l'ozone n'initie pas de chaîne radicalaire comme en phase gazeuse ; elle produit un atome d'oxygène à l'état fondamental $\text{O}(^3\text{P})$ qui réagit très rapidement avec le dioxygène dissout pour reformer de l'ozone :



En revanche le transfert d'électron entre l'ozone et l'ion O_2^- est très efficace et est une source possible de radicaux OH :

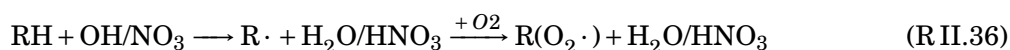


En présence d'eau, les cycles catalytiques qui contrôlent la production d'ozone sont donc perturbés. Les modèles de Lelieveld et Crutzen (1991); Jacob (1986); Monod et Carlier (1999) suggèrent une diminution de la production d'ozone en présence d'eau, voire, à bas NO_x, une destruction de l'ozone due à la chimie aqueuse.

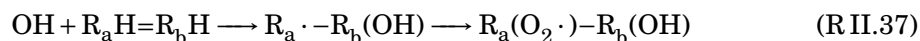
5.2. Oxydation aqueuse des composés organiques

■ Initiation par OH ou NO₃

Les premières étapes de l'oxydation des composés organiques dissous procèdent de manière similaire à l'oxydation gazeuse. Les composés saturés réagissent avec un radical, OH ou NO₃ qui arrache un atome d'hydrogène pour former un radical alkyle, qui produit rapidement un radical peroxy en présence d'oxygène :



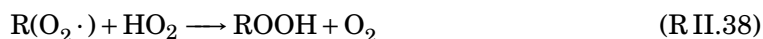
Comme en phase gazeuse, un radical peut s'additionner sur une insaturation et produire un hydroxy-peroxy :



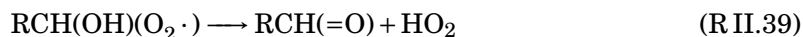
■ Évolution des radicaux peroxy

Les informations suivantes concernant la réactivité des radicaux peroxy viennent principalement de l'étude de l'oxydation du 2-butoxyéthanol en phase aqueuse par Stemmler et

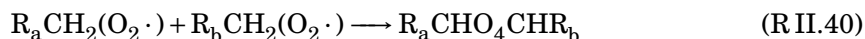
von Gunten (2000) et l'étude plus récente de Poulain *et al.* (2010) sur l'oxydation de l'acétone. La réactivité des peroxydes est sensiblement différente de ce qui a été vu pour la phase gazeuse. La voie réactionnelle impliquant NO est négligeable à cause de la faible solubilité des NOx. HO₂ peut en revanche réagir avec un radical peroxyde pour former un hydroperoxyde, suivant une voie très minoritaire :



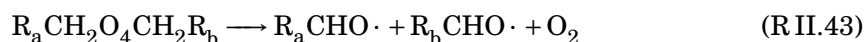
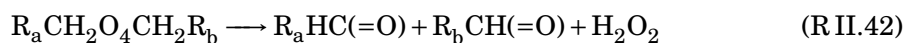
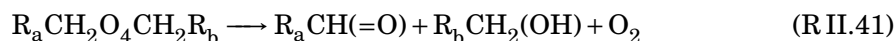
Les α -hydroxy-peroxydes ont la particularité d'être peu stables et se décomposent rapidement en un carbonyle et HO₂ :



Les autres peroxydes, plus stables, réagissent avec eux-mêmes ou avec d'autres peroxydes pour former un tétraoxyde très instable :



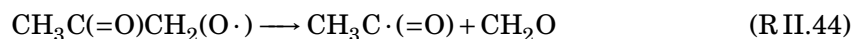
Ce tétraoxyde se décompose. Trois voies possibles sont actuellement proposées :



■ Évolution des radicaux alkoxydes

Les radicaux alkoxydes, produits par la décomposition des peroxydes ou l'abstraction d'un atome d'hydrogène sur une fonction hydroxyle, sont décomposés de manière similaire à leurs homologues gazeux. Poulain *et al.* (2010) a ainsi proposé le mécanisme suivant pour

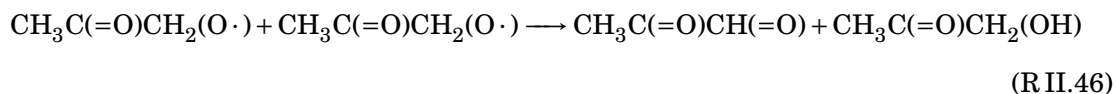
la dégradation d'un radical alkoxy provenant de l'oxydation de l'acétone. La première voie est la rupture de liaison en α :



La radical acylalkyle formé peut ensuite réagir avec O_2 pour former un radical acylpéroxy. L'alkoxy peut également se réarranger en présence d'eau pour donner un radical hydroxyalkyle (isomérisation 1-2), puis un radical α -hydroxypéroxy qui subit ensuite la décomposition unimoléculaire décrite plus haut :



La dernière voie est la self réaction qui produit un carbonyle et un alcool :



■ Ozonolyse

L'étude de Chen *et al.* (2008) concernant la méthacroléine et la méthylvinylcétone montre que la première étape de l'ozonolyse procède de la même manière qu'en phase gazeuse (voir figure II.13). L'ozone est additionné sur la double liaison pour former un ozonide qui se décompose à son tour en un aldéhyde d'une part, et un diradical de Criegee d'autre part. L'omniprésence de l'eau implique qu'il y ait une seule voie possible d'évolution après la stabilisation du diradical : son hydratation en un hydroxyhydropéroxyde. Cette étude montre également que la décomposition de l'hydroxyméthylhydropéroxyde ($\text{CH}_2(\text{OH})(\text{OOH})$, HMHP) est une source de H_2O_2 , ce qui signifierait que l'ozonolyse des alcènes est indirectement une source de radicaux en phase aqueuse.

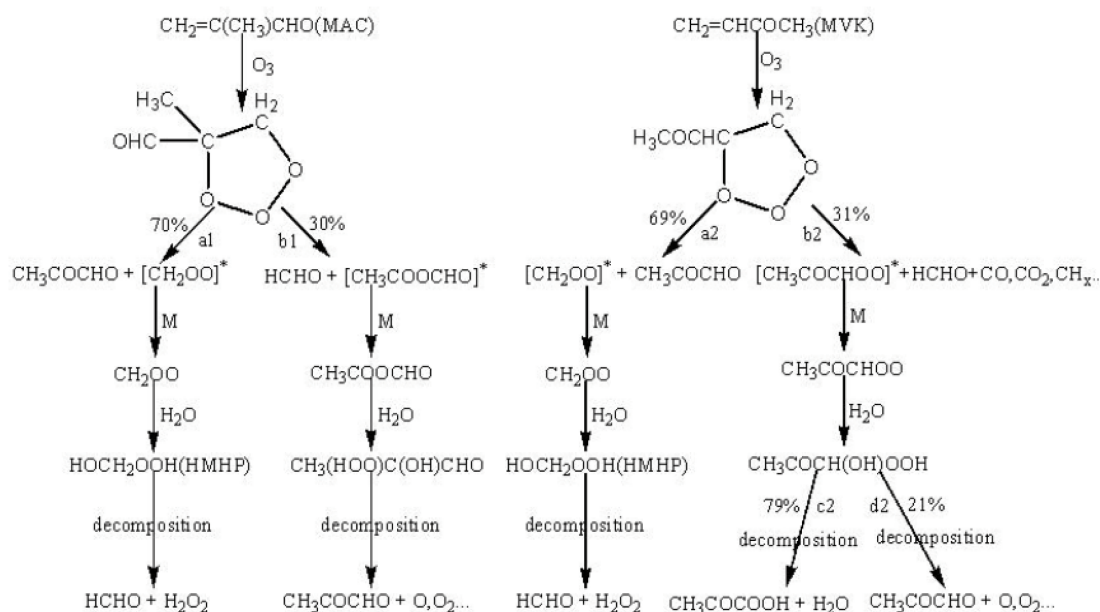


Figure II.13. — Mécanisme d'ozonolyse aqueuse de la méthacroléine (MAC) et la méthylvinylcétone (MVK), proposé par Chen *et al.* (2008).

■ Évolutions non-oxydatives

Des études récentes ont montré que la matière organique dissoute pouvait également évoluer suivant des processus non-oxydatifs comme l'oligomérisation, l'estérification et la condensation aldol (voir les synthèses de Kroll et Seinfeld (2008); Ervens *et al.* (2011)). Ces réactions n'ont été observées que dans la phase déliquescence d'aérosols où d'une part, seuls les composés les plus solubles, donc les plus fonctionnalisés et plus lourds sont présents, et d'autre part, les concentrations sont beaucoup plus élevées, et les probabilités de rencontre entre composés organiques le sont aussi. En revanche, les composés formés peuvent se diluer dans l'eau nuageuse une fois que l'aérosol déliquescence est activé, ce qui permet leur détection dans les eaux de pluies et les brouillards (Blando et Turpin (2000); Ervens *et al.* (2011)). La figure II.14 recense les différents types de réaction non-oxydatives.

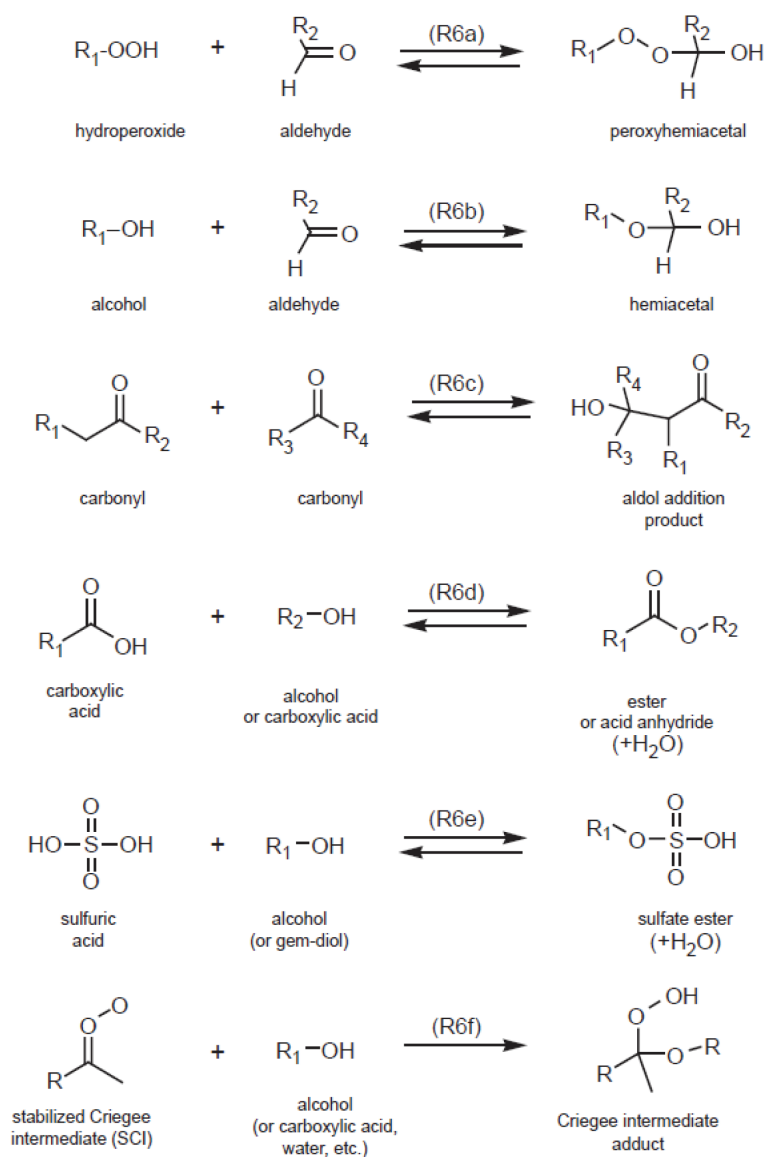


Figure II.14. – Réactions d'accrétion en phase condensée, recensées par Kroll et Seinfeld (2008).

5.3. Oxydation aqueuse vs. Oxydation gazeuse

Une espèce soluble peut donc être oxydée en phase aqueuse et en phase gazeuse. On peut se demander laquelle de ces deux voies d'oxydation est prépondérante, et même si il est possible de négliger l'une d'entre elles. Il est possible d'estimer la contribution de l'oxyda-

tion dans chacune des deux phases à l'aide d'un modèle simple. Supposons une espèce A soluble de concentration C_A [molec cm⁻³] dans l'air et de concentration $[A]$ [M] dans l'eau. A ne réagit qu'avec OH (comme un alcool le jour, par exemple) avec des constantes de réaction k_g [molec⁻¹ cm³ s⁻¹] dans l'air et k_{aq} [M⁻¹ s⁻¹] dans l'eau. Pour simplifier, supposons également que A et OH sont à l'équilibre de Henry. La vitesse d'oxydation gazeuse s'écrit :

$$v_g = \frac{dC_A}{dt} = k_g C_A C_{OH} \text{ [molec cm}^{-3} \text{ s}^{-1}] \quad (\text{II.23})$$

Et la vitesse d'oxydation aqueuse est :

$$v_{aq} = \frac{d[A]}{dt} = k_{aq} [A] [OH] \text{ [M}^{-1} \text{ s}^{-1}] \quad (\text{II.24})$$

Un changement d'unités permet d'exprimer v_{aq} dans la même unité que v_g :

$$v_{aq} = 10^{-3} L N k_{aq} [A] [OH] \text{ [molec cm}^{-3} \text{ s}^{-1}] \quad (\text{II.25})$$

$N = 6,02 \times 10^{23}$ est le nombre d'Avogadro. La loi de Henry peut s'écrire pour A ou OH selon :

$$[A] = H_A p_A = \frac{10^3 H_A R T}{N} C_A \quad (\text{II.26})$$

La substitution dans v_{aq} donne :

$$v_{aq} = \frac{10^3 L (R T)^2 H_A H_{OH} k_{aq}}{N} C_A C_{OH} \quad (\text{II.27})$$

Le rapport $r_{aq/g}$ des vitesses de consommation de l'espèce A dans chaque phase s'exprime enfin comme :

$$r_{aq/g} = \frac{v_{aq}}{v_g} = \frac{10^3 L (R T)^2}{N} \left(\frac{k_{aq}}{k_g} \right) H_A H_{OH} \quad (\text{II.28})$$

Il est ainsi possible de comparer les contributions de la phase aqueuse et la phase gazeuse à l'oxydation d'un composé donné. Cette comparaison dépend de deux propriétés de la molé-

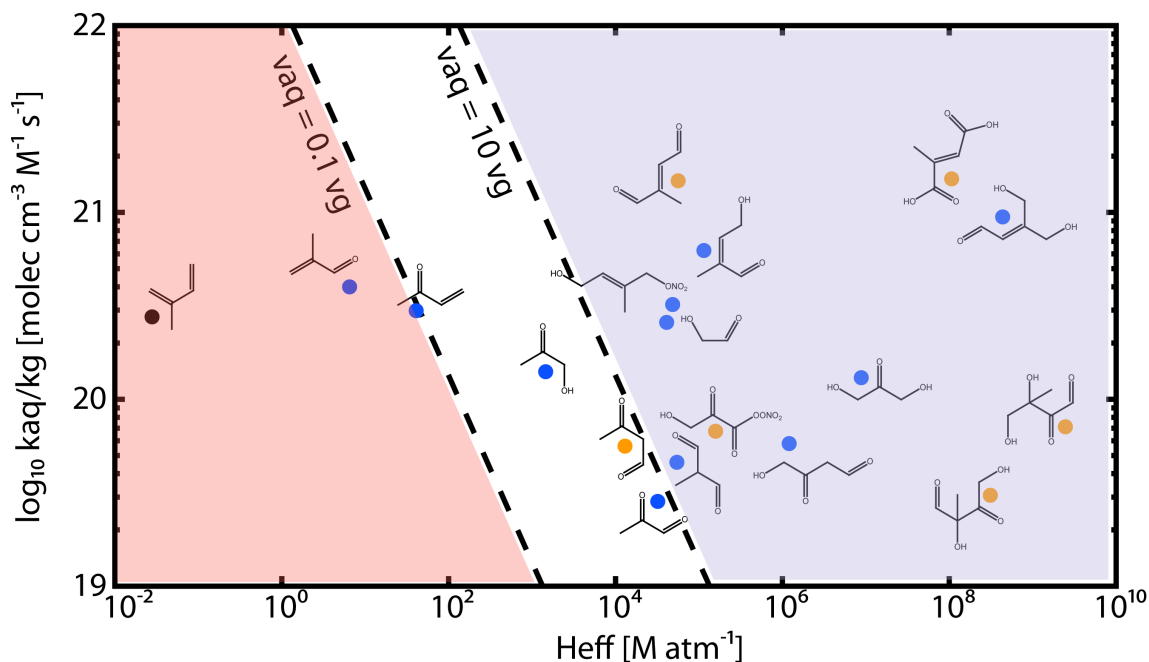


Figure II.15. — Rapport des constantes de réactions $\frac{k_{aq}}{k_g}$ en fonction de la constante de Henry effective, pour les espèces stables issues des première (points bleus) et deuxième (points oranges) générations d'oxydation de l'isoprène (cf. figure II.7. Pour les conditions suivantes : $T = 298\text{K}$, $L = 3 \times 10^{-7}$, la zone rouge représente la région dans laquelle la réactivité gazeuse domine et la zone bleue, celle pour laquelle la réactivité aqueuse est prépondérante.

cule : sa constante de Henry H d'une part, et le rapport des constantes de réactions gazeuse et aqueuse $\frac{k_{aq}}{k_g}$ d'autre part.

La figure II.15 présente un diagramme $\frac{k_{aq}}{k_g}$ vs. H_A construit pour une température $T = 298\text{K}$ et un contenu en eau liquide $L = 3 \times 10^{-7}$ typiquement nuageux. Ce diagramme permet d'identifier le domaine où la réactivité aqueuse a peu d'importance dans l'oxydation d'un composé ($r_{aq/g} < 0,1$, région rouge sur la figure II.15). C'est par exemple le cas de l'isoprène (point noir), à cause de sa très faible solubilité, ainsi que la méthacroléine, un produit d'oxydation de première génération. La méthylvinylcétone, l'hydroxyacétone, le méthylglyoxal et le 3-oxobutanal sont dans la région où la vitesse d'oxydation aqueuse et la vitesse d'oxydation gazeuse sont voisines ($0,1 < r_{aq/g} < 10$, région blanche sur la figure II.15). Ces espèces de première et deuxième générations sont donc oxydées dans les deux phases à des vitesses similaires. Les autres espèces recensées de première et deuxième générations sont dans la région où la réactivité aqueuse est prépondérante ($r_{aq/g} > 10$, région bleue sur la figure

II.15).

Cette comparaison est par construction approximative parce qu'il a été supposé que les espèces, en particulier OH, étaient à l'équilibre de Henry. Cependant, elle permet de montrer que, dès les toutes premières étapes d'oxydations, des composés susceptibles de réagir de façon importante dans l'eau sont formés. En présence de nuage, il ne faut alors pas négliger la chimie aqueuse de la plupart des composés organiques.

- Chapitre III -

Impact du transfert de masse des composés organiques

Pour décrire explicitement la chimie des composés organiques dans les nuages, il est d'abord nécessaire d'écrire un mécanisme explicite d'oxydation des composés organiques, développé simultanément pour la phase gazeuse et la phase aqueuse. Il existe déjà au LISA un tel mécanisme explicite pour décrire la chimie des composés organiques en phase gazeuse, et c'est à partir de celui-ci que ce travail traite le transfert de masse, également de manière explicite. Ce chapitre décrit ainsi le modèle explicite utilisé pour cette étude, la façon dont il est adapté pour traiter le transfert entre les phases ainsi que les résultats avec cette première version du modèle incluant uniquement le partage des composés organiques entre les deux phases.

1. Génération de mécanismes d'oxydation explicites

1.1. Difficultés

Écrire le mécanisme d'oxydation explicite des espèces chimiques d'intérêt atmosphérique est possible pour les espèces à chaîne courte (typiquement $C_{<5}$). La figure III.1 indique le nombre d'espèces et réactions nécessaire à l'écriture du schéma complet d'oxydation de divers hydrocarbures. Ces nombres augmentent de manière exponentielle avec le nombre d'atomes de carbone.

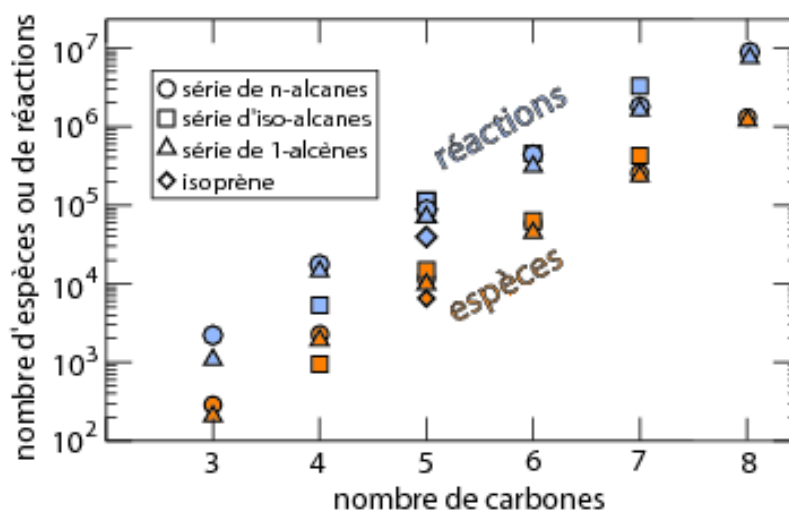


Figure III.1. — Nombre d'espèces (symboles oranges) et de réactions (symboles bleus) dans les schémas chimiques générés par GECKO-A pour divers composés en fonction de la longueur de leur chaîne carbonée. D'après Aumont *et al.* (2005).

Le développement de schémas explicites pour des espèces à chaîne longue requiert l'écriture d'une quantité de réactions bien au-delà de ce qui est faisable manuellement : dans le cas de l'octane, il faudrait écrire 10 millions de réactions incluant 1 million d'espèces différentes. L'écriture d'un tel schéma demanderait un temps déraisonnable et serait sujette à un très grand nombre d'erreurs. La maintenance et la mise à jour du mécanisme seraient également très difficiles. Il est aussi nécessaire de documenter toutes ces réactions chimiques, que ce soit avec la littérature ou à l'aide d'estimation empiriques. Pour de très grands schémas, cette tâche est fastidieuse. Pour pallier ces difficultés, le LISA développe en collaboration

avec le NCAR (National Center of Atmospheric Research) un générateur de schémas chimiques d'oxydation des composés organiques volatils, le GECKO-A (Generator of Explicit Chemistry and Kinetics for Organics in the Atmosphere, Aumont *et al.* (2005)).

1.2. Le générateur GECKO-A

Ce générateur est un programme informatique chargé d'écrire automatiquement le mécanisme d'oxydation explicite d'un précurseur donné. Les règles d'écriture reposent sur la redondance des étapes réactionnelles de l'oxydation des COV (voir figure III.2). Le composé parent est oxydé en peroxy puis en alkoxy pour former des espèces stables de première génération. Celles-ci réagissent également pour produire des peroxy et des alkoxy, et forment des espèces stables de deuxième génération. Ces processus sont répétés jusqu'à la production finale de CO_2 . Il est alors possible de systématiser les règles d'oxydation pour construire un protocole à inclure dans le générateur.

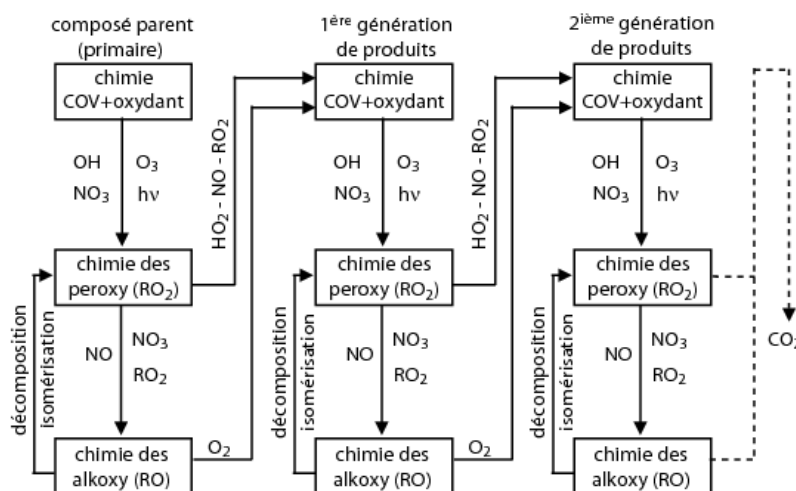


Figure III.2. – Répétition des trois principales étapes de l'oxydation des COV dans la troposphère jusqu'aux produits finaux d'oxydation. D'après Aumont *et al.* (2005).

■ Fonctionnement

L'application des règles systématiques d'oxydation des COV conduit à la formalisation d'un protocole d'écriture de schémas chimiques présenté sur la figure III.3.

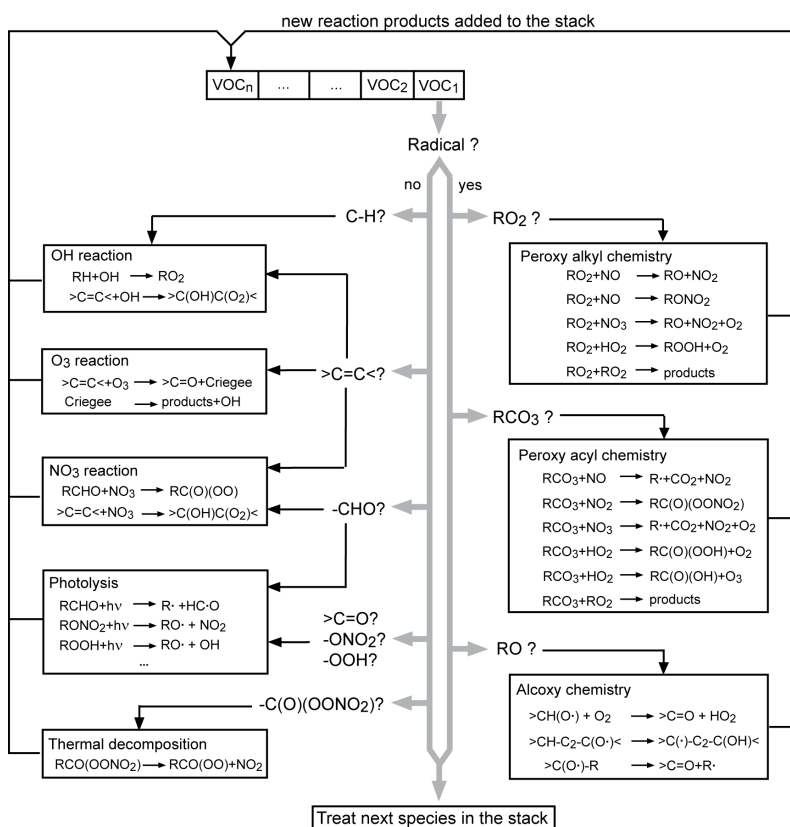


Figure III.3. – Fonctionnement du générateur de schémas chimiques organique en phase gazeuse. D'après Aumont *et al.* (2005).

Le programme analyse la structure de la molécule étudiée et détermine les voies réactionnelles possibles. Il attribue ensuite à chaque réaction des produits et une constante cinétique, soit sur la base de données expérimentales, si elles sont disponibles, soit sur la base d'estimations empiriques. Le programme écrit les réactions et les paramètres associés dans un fichier de sortie et ajoute les nouveaux produits dans une pile d'espèces pour un traitement ultérieur. Le programme répète la procédure jusqu'à ce que la pile soit vide, ce qui signifie alors que toutes les espèces générées disposent d'un puits et que le schéma est donc complet.

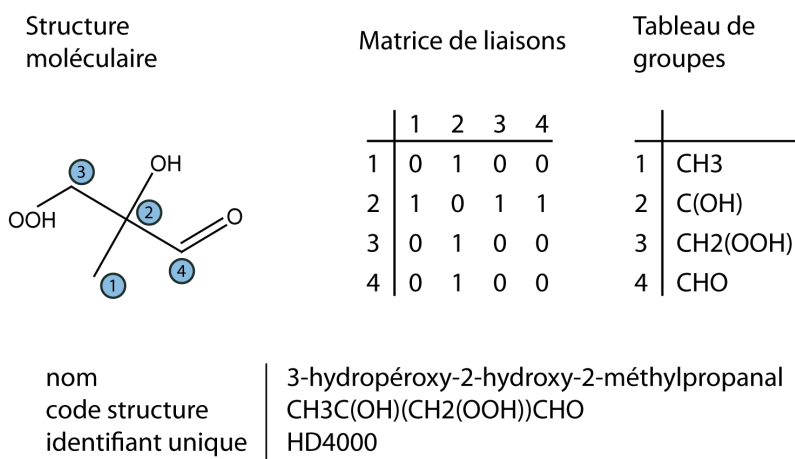


Figure III.4. – Traduction de la structure d'une molécule par GECKO-A.

Pour permettre le traitement informatique des espèces chimiques, la structure de chacune d'entre elles est codée de façon unique. La figure III.4 illustre le codage du 3-hydropéroxy-2-hydroxy-2-méthylpropanal dans le générateur. Chaque nœud du squelette carboné est numéroté, pour être ensuite intégré dans un tableau de groupes qui référence les nœuds du squelette carboné accompagnés des groupements fonctionnels qu'ils portent. Le programme construit une matrice de liaison L_{ij} qui repère la manière dont les nœuds sont connectés entre eux. Si $L_{ij} = 0$, les nœuds i et j ne sont pas connectés ; si $L_{ij} = 1$, ils sont connectés par une liaison simple ; si $L_{ij} = 2$, ils sont connectés par une double liaison. Afin de limiter la taille des fichiers de sortie et faciliter le traitement par le modèle de boîte, chaque molécule se voit également attribuer un identifiant unique à six caractères construit par

un algorithme suivant des règles précises. Ainsi, l'identifiant unique de la molécule donnée en exemple sur la figure III.4 est HD4000 ; les trois derniers chiffres sont variables et dépendent de l'ordre d'apparition de l'espèce dans le mécanisme chimique.

■ Réductions

Comme le montre la figure III.1, le nombre d'espèces et de réactions générés par GECKO-A peut atteindre des valeurs extrêmement élevées dès qu'on s'intéresse à des précurseurs à chaîne carbonée relativement longue. Ces nombres posent des problèmes majeurs de mémoire aux calculateurs et interdisent l'intégration des mécanismes chimiques résultants dans un modèle de boîte. Pour résoudre ce problème, une méthode de réduction automatique a été implémentée dans le générateur (voir Valorso *et al.* (2011)). L'idée est de regrouper entre eux les isomères de position. Une liste de critères identifiés dans le tableau III.1 permet d'autoriser la substitution d'isomères de position. Ils permettent de décider du regroupement d'espèces suivant les positions relatives des groupements fonctionnels et la structure du squelette carboné. Ces critères sont hiérarchisés de manière empirique pour qu'une espèce possédant plusieurs isomères de position soit remplacée par celui qui lui ressemble le plus fortement. Le rendement d'une espèce détermine ensuite avec quelle rigueur on applique ces critères (voir tableau III.2).

Critères	
1	# de groupes CH ₃
2	# de groupes CH ₂
3	# de groupes CH
4	# de groupes C
5	# de nœuds primaires (position terminale)
6	# de nœuds secondaires
7	# de nœuds tertiaires (une ramification)
8	# de nœuds quaternaires (deux ramifications)
9	# de carbonyles conjugués (structures -CO-CO-)
10	# de groupes fonctionnels en position 1-2
11	# de groupes fonctionnels en position 1-3

12	# de groupes fonctionnels en position 1-4
13	# de carbonyles conjugués en position terminale
14	# de groupes $-\text{CH}_2\text{CH}_3$
15	# de groupes $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
16	# de groupes $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
17	# de groupes $-\text{CO}-\text{CHO}$
18	# de groupes $-\text{CO}-\text{CO}(\text{OONO}_2)$
19	# de groupes $-\text{CO}-\text{CO}(\text{OH})$
20	# de groupes $-\text{CO}-\text{CO}(\text{OOH})$

Tableau III.1.: Critères utilisés dans le protocole de réduction par substitution d'isomères.

Le travail de Valorso (2011) teste cette méthode de réduction sur les schémas générés pour deux composés bicycliques oléfiniques à huit atomes de carbone. Il montre que l'erreur causée par la réduction par regroupement d'isomères est négligeable. Cette méthode est très efficace et permet de réduire la taille des schémas à des valeurs raisonnables ($< 10^6$ espèces) même pour les espèces à très longues chaînes carbonée (jusqu'à C_{20}).

Rendement r	Critères à respecter
$5 \times 10^{-2} < r$	Pas de substitution autorisée
$5 \times 10^{-3} < r < 5 \times 10^{-2}$	Les 20 critères doivent être identiques
$5 \times 10^{-4} < r < 5 \times 10^{-3}$	1 à 9 doivent être identiques, 10 à 20 servent de discriminants
$5 \times 10^{-5} < r < 5 \times 10^{-4}$	1 à 7 doivent être identiques, 9 à 20 servent de discriminants
$r < 5 \times 10^{-5}$	Le critère 1 doit être identique, les autres servent de discriminants

Tableau III.2.: Règles de substitution appliquées pour la méthode de réduction par regroupement d'isomères.

■ Mises à jour

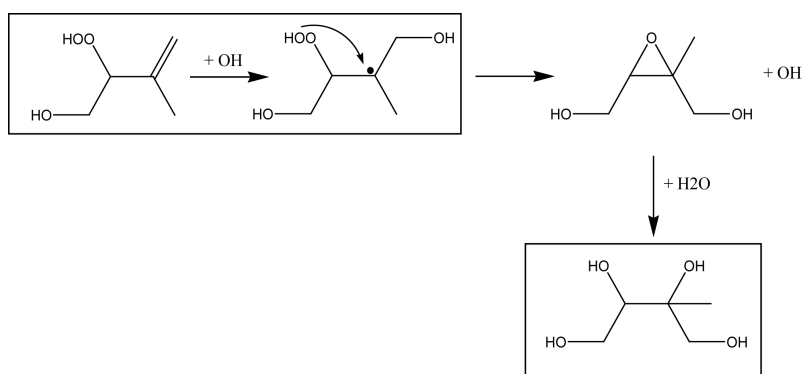


Figure III.5. — Mécanisme de dégradation des alkyles-hydropéroxydes proposé par Paulot *et al.* (2009b). Les étapes encadrées sont celles qui sont explicitement incluses dans GECKO-A. Adapté de Paulot *et al.* (2009b).

Un des atouts de GECKO-A est qu'il intègre aisément les données récentes de la littérature. Comme la suite de ce travail s'intéresse particulièrement à l'oxydation de l'isoprène, les développements récents concernant cette espèce primaire ont été intégrés. Récemment, de nombreuses études se sont intéressées à l'isoprène comme précurseur d'aérosol organique secondaire (voir par exemple la synthèse de Carlton *et al.* (2009)). Ces études ont mis au jour de nouvelles voies de formation d'espèces fortement fonctionnalisées. À ce titre Paulot *et al.* (2009b), en identifiant des époxydes dans les produits d'oxydation de l'isoprène, ont trouvé une voie de formation des méthyltétrols qui ont été détectés dans de l'aérosol organique (Claeys *et al.* (2004)). Ce mécanisme, décrit sur la figure III.5 pour un hydroxy-hydropéroxyde dérivé de l'isoprène, a été généralisé dans GECKO-A. Un hydropéroxyde voisin d'un radical alkyle est maintenant susceptible de former un diol après l'hydratation de l'époxyde intermédiaire.

Le travail expérimental de Paulot *et al.* (2009b) permet également de mieux connaître la première étape d'oxydation de l'isoprène. La figure III.6 récapitule les rendements qui ont été contraints sur la base de cette étude.

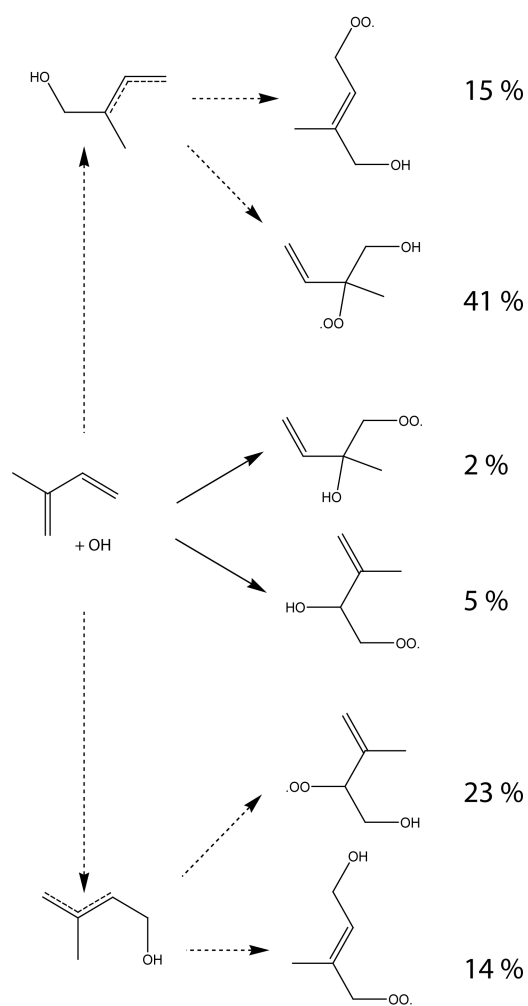


Figure III.6. – Rendement d'oxydation de l'isoprène par OH contraints dans GECKO-A. Adapté de Paulot *et al.* (2009b).

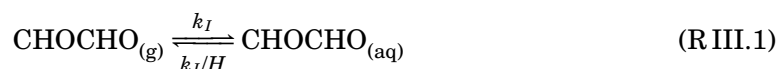
1.3. Le modèle de boîte

Les mécanismes chimiques obtenus par GECKO-A sont traduits en un système d'équations différentielles couplées qui est résolu dans un modèle de boîte. Usuellement, ce type de système d'équations différentielles est résolu en calculant une matrice jacobienne. Le nombre d'espèces impliquées donnant aussi le nombre de variables du système, dans le cas des mécanismes générés par le GECKO-A, la matrice jacobienne dépasserait les capacités des calculateurs (avec 10^6 espèces, la matrice occuperait $10^6 \times 10^6 \times 8 = 8 \times 10^{12}$ octets de mémoire). Le modèle de boîte intègre donc un solveur à pas de temps variable Two Step (Verwer *et al.* (1996)) qui présente la particularité de ne pas nécessiter la construction d'une matrice jacobienne.

2. Traitement du transfert de phase

2.1. Intégration dans le générateur

Pour décrire le transfert de masse, nous suivons la méthode de Schwartz (1986) (cf. II-4). Les vitesses de transfert du gaz vers l'eau et inversement sont calculées de la manière suivante, ici en prenant l'exemple du glyoxal :



La constante de Henry H [molécules dissoutes cm^{-3} (eau) / molécules gazeuses cm^{-3} (air)] est adimensionnée pour que toutes les concentrations soient exprimées dans la même unité dans le modèle boîte [molec cm^{-3} (air)]. Le changement d'unité est le suivant :

$$H[\text{molec cm}^{-3} / \text{molec cm}^{-3}] = H[\text{M atm}^{-1}] \times R T \quad (\text{III.1})$$

avec la constante des gaz parfaits $R = 0,082 \text{ atm M}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

La loi de Henry est bien respectée quand l'équilibre est atteint :

$$\frac{dC_{GLY(aq)}}{dt} = 0 \Rightarrow k_I C_{GLY(g)} - \frac{k_I}{H} C_{GLY(aq)} = 0 \quad (\text{III.2})$$

$$\frac{dC_{GLY(aq)}}{dt} = 0 \Rightarrow \frac{C_{GLY(aq)}}{C_{GLY(g)}} = H \quad (\text{III.3})$$

k_I [s^{-1}] est la constante de transfert, qui dépend du contenu en eau liquide et du temps caractéristique de transport de Schwartz (voir plus haut II-4) :

$$k_I = \frac{L}{\tau_{dg}} = L \left(\frac{r^2}{4D_g} + \frac{4r}{3v\alpha} \right)^{-1} \quad (\text{III.4})$$

Il faut déterminer les paramètres qui décrivent le transfert de masse : la constante de Henry H , l'enthalpie de dissolution ΔH_{solv} (pour prendre en compte l'effet de la température, voir II-4) , le coefficient de diffusion en phase gazeuse D_g , la vitesse moléculaire moyenne v et le coefficient d'accommodation α .

■ Estimation de H : ce qui est disponible

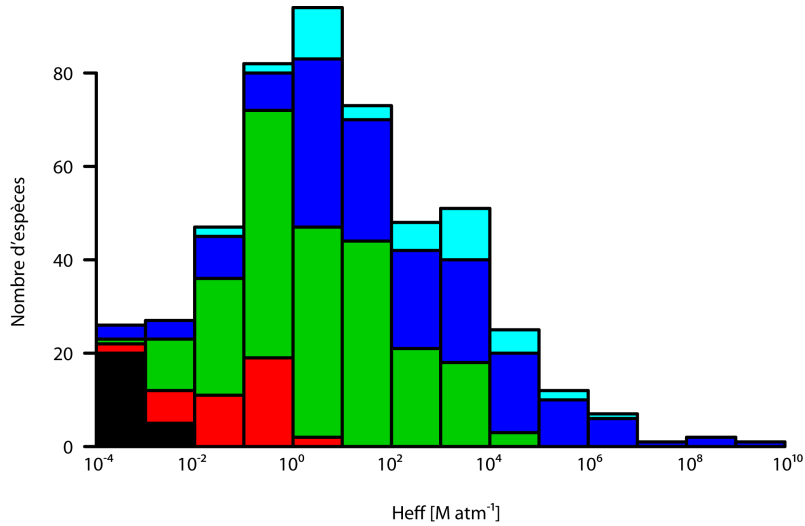


Figure III.7. – Distribution des constantes de Henry effectives mesurées pour 552 hydrocarbures. Les espèces non fonctionnalisées sont représentées en noir, les espèces monofonctionnelles sont représentées en rouge, les difonctionnelles en vert, trifonctionnelles en bleu et les espèces portant quatre fonctions ou plus sont en cyan.

La figure III.7 représente la distribution des constantes de Henry effectives compilées pour

552 hydrocarbures. La majorité des mesures (69 %) se trouve dans la région $H^{\text{eff}} < 10^2 \text{ M atm}^{-1}$. L'absence de mesures de constantes de Henry pour les composés très solubles s'explique par des concentrations en phase gazeuse se trouvant en deçà des limites de détections. Les espèces les plus solubles sont celles qui sont les plus fonctionnalisées (voir aussi figure II.8, p. 44). Le générateur forme néanmoins en majorité des espèces hautement fonctionnalisées, et il n'existe pas de mesure de H pour celles-ci.

Il existe dans la littérature des méthodes pour estimer empiriquement les constantes de Henry. La figure III.8 (a,b) compare les performances de deux méthodes d'estimation : le logiciel HENRYWIN (HWINb, Meylan et Howard (1991, 2000)) et SPARC (Hilal *et al.* (2008)). HWINb a été déterminée comme la méthode d'estimation la plus précise par Dearden et Schüürmann (2003) et SPARC est une méthode plus récente développée après l'évaluation de Dearden et Schüürmann (2003). Les deux méthodes d'estimation ont des performances similaires pour les alcanes et les espèces monofonctionnelles, avec une erreur toujours inférieure à un ordre de grandeur. Quand le nombre de fonctions augmente, l'erreur d'estimation augmente pour les deux méthodes considérées. Elle reste d'environ un ordre de grandeur pour HWINb et atteint deux ordres de grandeurs avec SPARC pour des espèces à plus de deux fonctions. De la même manière, ces deux méthodes sont moins fiables lorsqu'il s'agit d'évaluer les constantes de Henry pour des espèces très solubles ($H^{\text{eff}} > 10^3 \text{ M atm}^{-1}$), l'erreur de SPARC pouvant monter jusqu'à deux ordres de grandeur dans ce cas. Les méthodes existantes sont donc performantes pour les espèces peu solubles et peu fonctionnalisées. Cependant, celles qui nous intéressent pour GECKO-A sont les espèces les plus solubles et fonctionnalisées pour lesquels les estimations sont particulièrement peu fiables. C'est pour cela qu'il est apparu nécessaire de développer une nouvelle méthode d'estimation des constantes de Henry, GROMHE (GROUp contribution Method for Henry's law Estimate). Ce travail a fait l'objet d'une publication dans *Atmospheric Chemistry and Physics* (Raventos-Duran *et al.* (2010)) et est résumé dans la partie suivante.

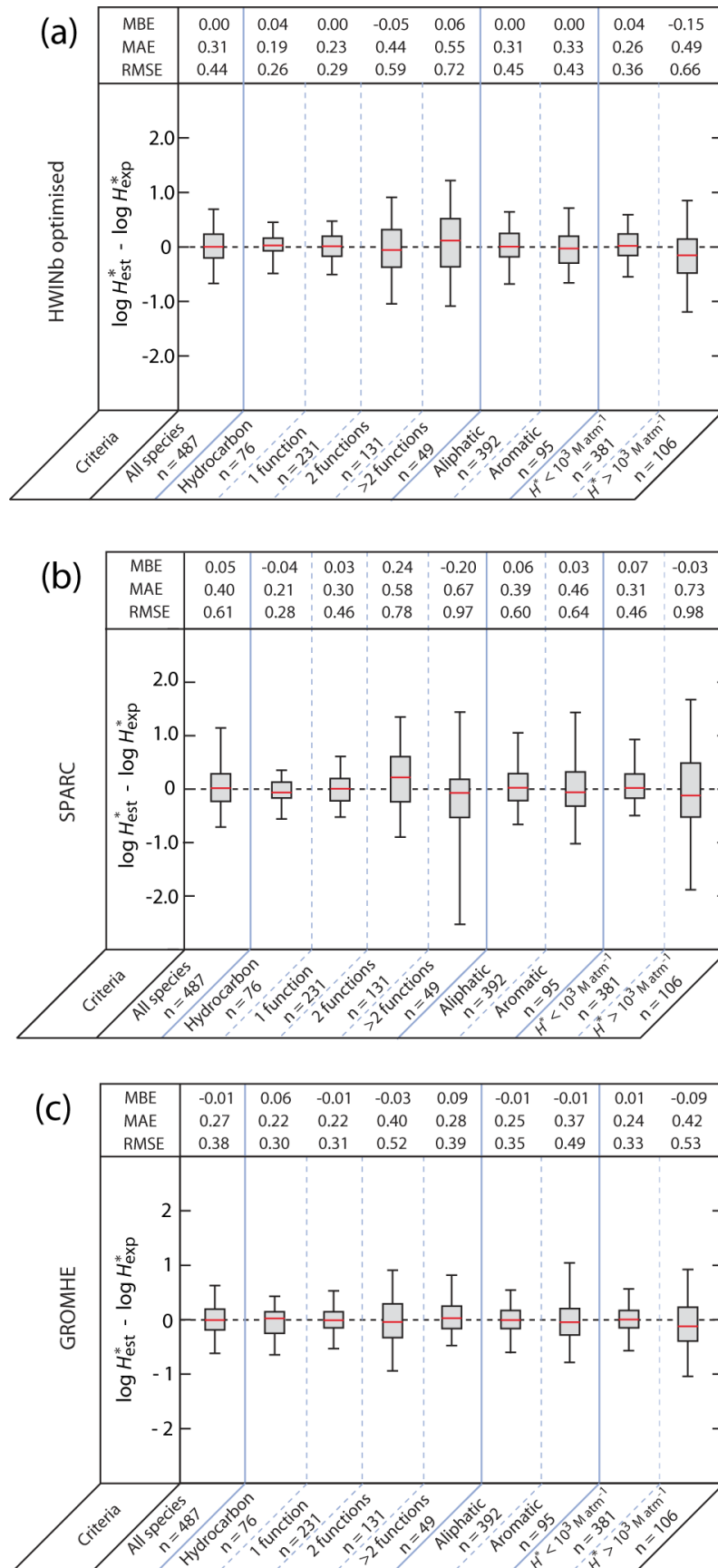


Figure III.8. — Biais moyens (MBE), erreurs moyennes absolues (MAE), erreurs quadratiques moyennes (RMSE) et boxplots de la distribution de l'erreur sur l'estimation de $\log(H^{\text{eff}})$, avec les méthodes HWINb (a), SPARC (b) et GROMHE (c). Les moustaches des boxplots indiquent les 5^e et 95^e percentiles, les boîtes encadrent les 2^e et 3^e quartiles et les lignes rouges correspondent aux valeurs médianes des distributions. Adapté de Raventos-Duran *et al.* (2010).

■ Estimation de H : élaboration d'une relation structure-propriété

Le développement de la SAR GROMHE s'appuie sur une base de données de constantes de Henry comprenant 488 composés organiques aliphatiques et aromatiques. Tous les groupements fonctionnels d'intérêt atmosphériques sont représentés : nitrates, nitros, peroxyacylnitrates, aldéhydes, cétones, esters, éthers, alcools, hydroperoxyde, peroxyacides, acides carboxyliques et halogènes. Parmi ces 488 espèces, 76 sont des alcanes, 231 portent une seule fonction, 132 en portent deux et 49 composés portent au moins trois fonctions. Les constantes mesurées des composés carbonylés sont des constantes de Henry effectives. Dans un souci de cohérence, nous avons décidé d'estimer les constantes de Henry intrinsèques de ces composés. Pour comparer les valeurs mesurées et estimées, il a alors été nécessaire de développer au préalable une méthode d'estimation des constantes d'hydratation. Cette SAR est décrite en détails plus bas (voir III-2.2).

La méthode est construite à partir de contributions de groupe. Il s'agit de considérer chaque molécule comme un ensemble de descripteurs ou constituants élémentaires (groupes fonctionnels ou atomes). Chaque espèce de la base de donnée est décrite à l'aide de ces descripteurs et une régression multiple linéaire permet d'estimer la contribution de chacun de ces descripteurs à la constante de Henry. La régression est effectuée sur un sous-ensemble de la base de données et elle est évaluée sur les données qui n'ont pas servi à l'entraînement.

Le tableau III.3 donne la liste de ces 29 descripteurs, ainsi que leur contribution et l'erreur associée. GROMHE étant construite dans l'optique d'améliorer l'estimation des constantes de Henry pour les composés multifonctionnels, une attention particulière a été portée aux interactions entre groupes fonctionnels. Tout d'abord, pour traduire l'impact de l'effet inductif mutuel entre les groupements fonctionnels, le sigma de Taft est utilisé (σ^*) dans le descripteur *tdescriptor*. Celui-ci fait la somme, pour chaque groupement fonctionnel i , des σ^*

Descripteur	Base de donnée d'entraînement			
	Nombre d'espèces	Contribution	Erreur standard	p-Value
<i>Descripteurs structuraux et de groupements fonctionnels</i>				
# de groupes hydroxys (-OH)	85	4,56	0,11	0,0000
# – nitros (-NO2)	22	3,06	0,12	0,0000
# – nitrates (-ONO2)	33	2,06	0,07	0,0000
# – hydroperoxydes (-OOH)	1	4,98	0,42	0,0000
# – fluors (-F)	15	0,60	0,10	0,0000
# – chlores (-Cl)	26	0,88	0,07	0,0000
# – bromes (-Br)	15	1,04	0,10	0,0000
# – iodes (-I)	7	1,15	0,18	0,0000
# – aldéhydes (-CHO)	18	2,63	0,12	0,0000
# – cétones (-COR)	22	3,29	0,12	0,0000
# – acides (-COOH)	27	5,11	0,11	0,0000
# – péracides (-COOOH)	1	4,68	0,41	0,0000
# – peroxyacylnitrates (-PAN)	3	1,94	0,25	0,0000
# – éther (-OR)	42	2,44	0,10	0,0000
# – esters (-COOR)	37	2,79	0,10	0,0000
# – formates (-HCOOR)	3	2,39	0,25	0,0000
# d'atomes C	345	0,49	0,02	0,0000
# d'atomes H	345	-0,31	0,01	0,0000
nfd (nombre de doubles liaisons)	26	-0,59	0,07	0,0000
nfaro (nombre de cycles aromatiques)	48	-1,10	0,07	0,0000
<i>Descripteurs d'interactions de groupes</i>				
tdescriptor	98	-0,14	0,01	0,0000
caox-a	9	-1,78	0,17	0,0000
caox-b	8	-1,31	0,18	0,0000
hyd-a	18	-0,63	0,13	0,0000
hyd-b	15	-1,00	0,18	0,0000
<i>Facteurs de correction</i>				
haloic-a	5	0,98	0,21	0,0000
onitrofol	7	-2,72	0,23	0,0000
nogrp (pas de groupement fonctionnel)	52	-0,31	0,11	0,0069
Ordonnée à l'origine	–	-1,51	0,11	0,0000

Tableau III.3. – Descripteurs pour le modèle GROMHE, le nombre d'espèces concernées par chaque descripteur, les contributions associées, leur erreur standard et leur pertinence statistique. Adapté de Raventos-Duran *et al.* (2010).

des groupes fonctionnels voisins :

$$tdescriptor = \sum_i \sum_{j \neq i} \sigma_j^* \quad (III.5)$$

σ_j^* traduit l'effet inductif d'un groupement fonctionnel j donné. Sa valeur est calculée empiriquement et peut être trouvée par exemple dans Perrin *et al.* (1981). Il est également utilisé pour estimer les constantes d'acidité. Des exemples de valeurs sont donnés dans la partie consacrée à l'estimation des pKa (voir tableau III.5). Des descripteurs spécifiques pour certaines interactions de groupes sont pris en compte. Les descripteurs caox-a et caox-b traduisent ainsi l'interaction entre une fonction carbonylée et une autre fonction oxygénée en alpha ou en bêta, respectivement. Ces descripteurs ont été ajoutés car les espèces qui portent de telles structures ont une constante de Henry plus faible que ce qui est prévu par la simple somme des contributions. Pour les mêmes raisons, des descripteurs hyd-a et hyd-b sont ajoutés pour traduire l'interaction entre une fonction hydroxyle et un autre groupe fonctionnel, qui a tendance à réduire la constante de Henry.

La figure III.8(c) compare la nouvelle SAR GROMHE avec les deux méthodes citées plus haut. Il apparaît que, si les trois méthodes ont des performances similaires pour les alcanes et les composés monofonctionnels, la prise en compte des interactions de groupes permet à GROMHE d'être plus fiable pour les espèces multifonctionnelles, avec une erreur toujours inférieure à un ordre de grandeur. Or ce sont justement les composés multifonctionnels produits lors de l'oxydation progressive des composés organiques qui sont généralement les plus solubles et jouent un rôle déterminant dans la répartition du carbone entre les phases. La méthode GROMHE a donc été codée et intégrée à GECKO-A pour estimer les constantes de Henry.

■ Estimation de ΔH_{solv}

La dépendance en température des constantes de Henry est traduite par la loi de van't Hoff (voir chapitre II, eq. II.6). Le paramètre essentiel dans cette équation est l'enthalpie de dissolution ΔH_{solv} . À ce jour, environ 400 valeurs expérimentales sont disponibles dans

la littérature. La méthode d'estimation la plus récente a été développée par Kuhne *et al.* (2005). Comme GROMHE, elle repose sur une méthode de contribution de groupes. L'espèce étudiée est séparée en fragments distincts qui contribuent à l'évaluation de ΔH_{solv} , auxquels s'ajoutent des facteurs de corrections liés aux caractéristiques et fonctions portées par la molécule. En tout, 46 descripteurs sont optimisés à partir de mesures effectuées pour 456 composés. Pour évaluer les performances de leur méthode, les auteurs comparent les ΔH_{solv} estimés par leur méthode avec d'autres méthodes similaires (Cabani *et al.* (1981); Nirmalakhandan *et al.* (1997)). Ces dernières méthodes ont pour principal inconvénient de n'être valides que pour un très petit nombre d'espèces (les hydrocarbures contenant au moins un cycle aromatique ou un atome de chlore). Effectivement, les méthodes de Cabani *et al.* (1981) et Nirmalakhandan *et al.* (1997) sont très fiables dans leur domaine de validité, mais la SAR de Kuhne *et al.* (2005) a le mérite d'être la seule qui s'intéresse à tous les composés d'intérêt atmosphérique.

Il est aussi possible d'évaluer la dépendance en température de H en connaissant la dépendance en température de la pression de vapeur saturante P^{vap} . En effet, la constante de Henry est le rapport entre la pression partielle d'un composé et sa concentration aqueuse (voir eq. II.5, p. 42). Quand les deux phases sont saturées, la loi de Henry peut s'exprimer suivant :

$$H(T) \approx \frac{P^{vap}(T)}{S_w} \quad (\text{III.6})$$

S_w est la solubilité du composé à la température de référence, dans ce cas précis 25 °C. Comme plusieurs méthodes d'estimation de $P^{vap}(T)$ et S_w existent dans la littérature, Kuhne *et al.* (2005) ont comparé les résultats de différentes combinaisons de ces méthodes d'estimations avec leur propre SAR. Il apparaît que l'estimation de la dépendance en température de H en utilisant l'équation III.6 est très rarement fiable, avec une erreur pouvant atteindre trois ordres de grandeurs sur l'estimation de $H(T)$. La méthode de Kuhne *et al.* (2005) semble ainsi faire le compromis entre exhaustivité et performance.

D'après Kuhne *et al.* (2005), les valeurs de ΔH_{solv} peuvent varier entre 10 et 100 kJ mol⁻¹, la majorité des mesures se trouvant dans la gamme 20–60 kJ mol⁻¹. La figure III.9 présente

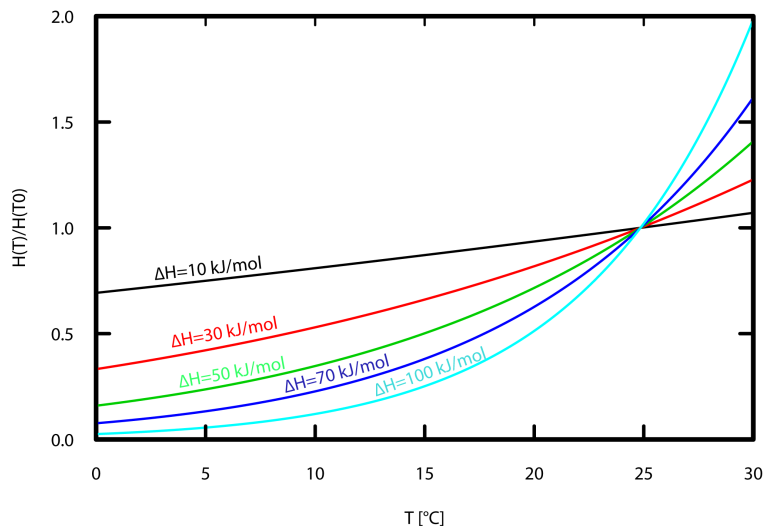


Figure III.9. – Variation de H en fonction de la température pour ΔH_{solv} variant entre 10 et 100 kJ mol^{-1} , avec $T_0 = 298\text{K}$.

l'évolution de la loi de van't Hoff quand l'enthalpie de dissolution varie dans ce domaine. En utilisant une température de référence à 25 °C, une chute de température à 5 °C réduit la constante de Henry de 90 % si ΔH_{solv} est dans la gamme élevée de son domaine de variation, alors que H n'est réduit que de 30 % si on est dans la gamme basse des ΔH_{solv} . En choisissant la valeur intermédiaire $\Delta H_{solv} = 50 \text{ kJ mol}^{-1}$, l'erreur est au maximum d'un demi ordre de grandeur. Or, l'erreur induite par la méthode d'estimation des constantes de Henry GROMHE est de l'ordre d'un ordre de grandeur (Raventos-Duran *et al.* (2010)). En considérant que dans la suite de ce travail, la plage de température est limitée à 5–25 °C, l'erreur sur ΔH_{solv} est du même ordre que l'erreur induite par GROMHE. Il n'est alors pas prioritaire d'intégrer une méthode d'estimation de ΔH_{solv} dans GECKO-A. Cela pourra être fait dans des développements ultérieurs pour s'affranchir des limitations sur la gamme de température ; le cas échéant, la SAR de Kuhne *et al.* (2005) serait la meilleure méthode à implémenter dans GECKO-A. Dans la suite de ce travail, lorsque ΔH_{solv} est inconnue, sa valeur est fixée à $\Delta H_{solv} = 50 \text{ kJ mol}^{-1}$.

■ Calcul de v

La vitesse moléculaire moyenne v [cm s⁻¹] d'une espèce A est donnée par la théorie cinétique des gaz :

$$v_A = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_A}} \quad (\text{III.7})$$

R est la constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \times 10^7$ erg K⁻¹ mol⁻¹), T [K] est la température.

■ Calcul de D_g

Le coefficient de diffusion en phase gazeuse peut aussi être déterminé à partir de la théorie cinétique des gaz. D_g dépend du libre parcours moyen, qui lui-même est proportionnel à la vitesse moléculaire moyenne. Comme celle-ci est inversement proportionnelle à la racine carrée de la masse molaire M (voir eq. III.7), en faisant le rapport entre le coefficient recherché et un coefficient connu, par exemple celui de l'eau, tout se simplifie et il vient :

$$\frac{D_{g(A)}}{D_{g(H_2O)}} = \sqrt{\frac{M_{H_2O}}{M_A}} \quad (\text{III.8})$$

Ivanov *et al.* (2007) fourni une mesure du coefficient de diffusion dans l'air pour la vapeur d'eau $D_g(H_2O) = \frac{0,214}{P}$ cm² s⁻¹ à 298 K, P [atm] étant la pression atmosphérique. Tous les D_g sans exception sont estimés en utilisant la vapeur d'eau comme référence.

■ Estimation de α

Le coefficient d'accommodation α est très peu documenté. La synthèse de Davidovits *et al.* (2011) recense environ 40 données expérimentales dans la littérature. Le faible nombre de données rend la seule SAR existante (Davidovits *et al.* (1995); Nathanson *et al.* (1996)) peu fiable. Aussi, pour les espèces ne disposant pas de valeur mesurée, nous choisissons d'attribuer une valeur moyenne $\alpha = 0,05$ (Davidovits *et al.* (2011)).

<i>Descripteur</i>	<i>Contribution</i>	<i>Erreur standard</i>	<i>p-Value</i>
<i>tdescriptor</i>	1,27	0,07	0,0000
<i>hdescriptor</i>	0,50	0,17	0,0049
Cétone	-2,50	0,17	0,0000
Aromatique	-1,58	0,24	0,0000
Ordonnée à l'origine	0,08	0,12	0,4968

Tableau III.4. – Descripteurs pour la méthode d'estimation des constantes d'hydratation associée à GROMHE. Les descripteurs "Cétone" et "Aromatique" sont de type logique, valant 1 si le critère est satisfait. Adapté de Raventos-Duran *et al.* (2010).

2.2. Hydratation et Dissociation

Une fois les espèces solubles dissoutes, il faut également rendre compte des équilibres d'hydratation pour les carbonyles et de dissociation pour les acides.

■ Hydratation

L'hydratation est responsable d'un déplacement de l'équilibre de Henry (voir II-4, p. 43). Il est donc nécessaire de connaître les constantes d'hydratation des composés carbonyles. Pour développer la méthode d'estimation des constantes de Henry (voir plus haut, p. 76), 61 constantes d'hydratation ont été recensées dans la littérature. Avec ces données, une méthode d'estimation des constantes d'hydratation a été construite. Il s'agit également d'une méthode de contribution de groupes, fondée sur cinq descripteurs présentés dans le tableau III.4. Les descripteurs *tdescriptor* et *hdescriptor* sont construits comme suit :

$$hdescriptor = \sum \sigma_0 + \sum \sigma_m + \sum \sigma_p \quad (III.9)$$

$$tdescriptor = \sum \sigma_i^* \quad (III.10)$$

σ_0 , σ_m et σ_p sont les valeurs de sigmas de Hammett pour chaque groupe fonctionnel porté par la molécule. σ_i^* est la somme des sigmas de Taft qui traduit les effets inductifs des autres groupements fonctionnels sur la fonction carbonylée. Les valeurs des sigmas sont recensées dans le tableau III.5. Cette méthode a été codée et implémentée dans le générateur.

Groupement fonctionnel	σ^* Taft	σ_o ortho Hammett	σ_m meta Hammett	σ_p para Hammett
ROH	0,62	0,13	-0,38	1,22
RNO ₂	1,47	0,74	0,78	1,99
RONO ₂	1,54	0,55	0,7	—
ROOH	0,62	—	—	—
RF	1,10	0,34	0,06	0,93
RCl	0,94	0,37	0,24	1,28
RBr	1,00	0,39	0,22	1,35
RI	1,00	0,35	0,21	1,34
RCHO	2,15	0,36	0,44	0,36
RCOR	1,81	0,36	0,47	0,07
RCOOH	2,08	0,35	0,44	0,95
COOOH	2,08	—	—	—
PAN	2,00	—	—	—
ROR	1,81	0,11	-0,28	0,12
ROCOR	2,56	0,32	0,39	0,63
RCOOR	2,00	0,32	0,39	0,63
HCOOR	2,90	—	—	—

Tableau III.5. — Valeurs des σ de Taft et Hammett pour des groupements fonctionnels organiques. D'après Perrin *et al.* (1981).

■ Dissociation

Comme l'hydratation, la dissociation d'acides est susceptible de déplacer l'équilibre de Henry. Pour estimer les pKa, il existe une méthode développée par Perrin *et al.* (1981) fondée sur l'effet inductif causé par les groupes fonctionnels portés par la molécule étudiée. L'effet inductif d'une fonction organique est encore une fois estimé par le sigma de Taft, σ^* . La somme des σ^* est corrélée par Perrin au pKa des espèces organiques, les facteurs de corrélation étant spécifiques à chaque catégorie d'espèces. Cette méthode a été intégrée dans le générateur.

■ Séparation du transfert de masse et des équilibres

L'introduction de la constante de Henry effective a permis d'illustrer l'impact des équilibres d'hydratation et de dissociation sur la dissolution d'une espèce chimique. Lorsqu'il s'agit de représenter ces processus dans la génération des schémas chimiques et dans le modèle de boîte, il y a deux choix possibles :

- Il est possible de représenter la dissolution directement à l'aide de la constante de Henry effective. La répartition d'une espèce entre les phases prend directement en compte le déplacement d'équilibre causé par les équilibres aqueux. Les constantes d'équilibre

servent ensuite à déterminer la proportion de chaque forme de l'espèce dans l'espèce totale dissoute.

- L'autre approche consiste à traiter ces processus en deux étapes. D'une part le transfert de masse est calculé à l'aide de la constante de Henry intrinsèque. Séparément, l'espèce dissoute est ensuite mise à l'équilibre avec ses produits d'hydratation/dissociation, ce qui a pour effet de déplacer explicitement l'équilibre de dissolution. Les mises à l'équilibre sont instantanées, le détail de leur implémentation est décrit plus loin (III-2.4)

La deuxième approche a été choisie dans ce travail. Elle a pour principal atout de facilement permettre la différenciation des solubilités d'un composé et de ses hydrates. En effet, en utilisant la première méthode, seul le composé "parent" est susceptible de revenir vers la phase gazeuse. Or *a priori*, rien n'interdit à une espèce hydratée de dégazer. Avec l'approche utilisée, le générateur écrit également les réactions correspondant au transfert entre les phases pour les composés hydratés.

2.3. Réduction des schémas chimiques basée sur la solubilité

La prise en compte de la dissolution des composés organiques autorise un nouveau critère de réduction des schémas chimiques, fondé sur la solubilité des espèces. La figure II.8 (p. 44) montre que même pour un très faible contenu en eau liquide, typique d'un aérosol déliquescent ($L = 1 \times 10^{-12}$), toute espèce dont la constante de Henry est supérieure à $4 \times 10^{12} \text{ M atm}^{-1}$ est quasi intégralement dissoute ($\xi > 99\%$). L'oxydation gazeuse de ces espèces est donc négligée.

2.4. Modification du modèle de boîte

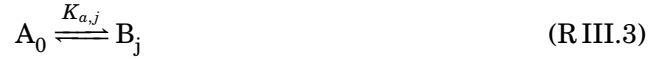
■ Transfert de masse

Le traitement du transfert de masse suivant le formalisme de Schwartz ne pose pas de difficultés pour son intégration dans le modèle de boîte. Une espèce dissoute étant bien différenciée de son homologue gazeux par le modèle, le transfert de masse consiste simplement à ajouter de nouvelles réactions dont la vitesse dépend du contenu en eau liquide L .

■ Équilibres

La gestion des équilibres d'hydratation et dissociation est plus délicate. Les modèles utilisent habituellement un système d'espèce totale qui est généralisé ici (voir par exemple Djouad *et al.* (2003)).

Supposons une espèce A_0 hydratée n fois en A_i et/ou dissociée m fois en B_j :



L'espèce totale A^t est définie comme :

$$A^t = \sum_{i=0}^n A_i + \sum_{j=1}^m B_j \quad (\text{III.11})$$

L'approche vise ensuite à remplacer dans le mécanisme chimique chaque occurrence d'une espèce A_k ou B_l par l'espèce totale A^t :

- Si A_k (B_l) est un produit de réaction, sa production est directement ajoutée à A^t .
- Si A_k (B_l) est un réactif, seule une proportion x_k (x_l) de A^t réagit. On peut facilement calculer x_k en connaissant les constantes d'équilibre K_i :

$$\begin{cases} x_0 = \frac{1}{S} \\ x_k = \frac{K_j}{S} \end{cases} \quad (\text{III.12})$$

avec :

$$S = 1 + \sum_{i=1}^n K_i + \sum_{j=1}^m \frac{K_{a,j}}{[H^+]^j} \quad (\text{III.13})$$

Ainsi, les équilibres d'hydratation sont respectés à tout moment de la résolution du système d'équations différentielles associé à un mécanisme chimique. Le principe est le même pour les dissociations d'acides, à la différence près qu'il faut tenir compte du pH

pour déterminer les proportions relatives des bases conjuguées :

$$x_l = \frac{K_{a,l}/[H^+]^l}{S} \quad (\text{III.14})$$

La procédure a été automatisée dans le générateur. Un prétraitement identifie tous les équilibres d'hydratation et de dissociation et construit un tableau qui recense pour chaque espèce "parente" A_0 , toutes ses espèces "filles" A_i et/ou B_j et les constantes d'équilibres associées. Puis dans la liste des réactions, chaque occurrence de A_i ou B_j est remplacée par A_0 . Un tableau recense les réactions où un tel remplacement a eu lieu et le prétraitement est terminé. À ce moment, A_0 est l'espèce totale ; à ses puits et sources s'ajoutent ceux de ses hydrates et bases conjuguées. Lors de la résolution du système d'équations différentielles, le calcul des constantes de réaction est modifié. Comme décrit plus haut, si A_0 est un produit de réaction, il n'y a pas besoin de faire de modification. En revanche, si A_0 est un réactif, le tableau qui identifie quel A_i ou B_j a été remplacé par A_0 , permet de calculer sa proportion d'équilibre dans l'espèce totale suivant les formules ci-dessus. Le taux de réaction est alors corrigé par cette proportion.

3. Impact de la phase aqueuse atmosphérique sur le partitionnement des composés organiques volatils : Mouchel-Vallon *et al.* (2013)

Dans le cadre défini ci-dessus il est possible d'étudier l'effet potentiel que peut avoir une phase aqueuse atmosphérique sur la distribution des composés organiques volatils entre les phases. Des schémas chimiques ont été générés pour l'isoprène, l'octane et l' α -pinène. Les résultats des simulations effectués avec et sans la présence d'eau ont fait l'objet d'une publication publiée dans Atmospheric Chemistry and Physics incluse ici.



Explicit modeling of volatile organic compounds partitioning in the atmospheric aqueous phase

C. Mouchel-Vallon¹, P. Bräuer², M. Camredon¹, R. Valorso¹, S. Madronich³, H. Herrmann², and B. Aumont¹

¹Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques, UMR7583, CNRS/INSU, Université Paris Est Créteil et Université Paris Diderot, Institut Pierre Simon Laplace, 94010, Créteil, France

²Leibniz-Institut für Troposphärenforschung, Permoserstr. 15, 04318 Leipzig, Germany

³NCAR, National Center for Atmospheric Research, Boulder, Colorado, USA

Correspondence to: B. Aumont (bernard.aumont@lisa.u-pec.fr)

Received: 14 August 2012 – Published in Atmos. Chem. Phys. Discuss.: 14 September 2012

Revised: 14 January 2013 – Accepted: 16 January 2013 – Published: 25 January 2013

Abstract. The gas phase oxidation of organic species is a multigenerational process involving a large number of secondary compounds. Most secondary organic species are water-soluble multifunctional oxygenated molecules. The fully explicit chemical mechanism GECKO-A (Generator of Explicit Chemistry and Kinetics of Organics in the Atmosphere) is used to describe the oxidation of organics in the gas phase and their mass transfer to the aqueous phase. The oxidation of three hydrocarbons of atmospheric interest (isoprene, octane and α -pinene) is investigated for various NO_x conditions. The simulated oxidative trajectories are examined in a new two dimensional space defined by the mean oxidation state and the solubility. The amount of dissolved organic matter was found to be very low (yield less than 2 % on carbon atom basis) under a water content typical of deliquescent aerosols. For cloud water content, 50 % (isoprene oxidation) to 70 % (octane oxidation) of the carbon atoms are found in the aqueous phase after the removal of the parent hydrocarbons for low NO_x conditions. For high NO_x conditions, this ratio is only 5 % in the isoprene oxidation case, but remains large for α -pinene and octane oxidation cases (40 % and 60 %, respectively). Although the model does not yet include chemical reactions in the aqueous phase, much of this dissolved organic matter should be processed in cloud drops and modify both oxidation rates and the speciation of organic species.

1 Introduction

The atmospheric aqueous phase includes water in clouds and fogs droplets and deliquescent particles. The reactivity of inorganic compounds in atmospheric water and their contribution to particulate matter formation has been extensively studied (e.g. Finlayson-Pitts and Pitts, 2000; Kreidenweis et al., 2003; Monod and Carlier, 1999). However large uncertainties still remain about the fate of dissolved organics. Most secondary organic species produced during gas phase oxidation are water-soluble multifunctional oxygenated species. Because gas phase oxidation mechanisms are unable to reproduce experimental secondary organic aerosol (SOA) yields (Carlton et al., 2009; Ervens et al., 2011; Hallquist et al., 2009), aqueous phase mediated SOA formation is currently studied as a way to enhance aerosol yields (Carlton et al., 2009; El Haddad et al., 2009; Ervens and Volkamer, 2010; Ervens et al., 2008, 2011; Fu et al., 2009; Hallquist et al., 2009; Lim et al., 2010).

The study of aqueous phase chemistry as a potential source of SOA has shown that oxidation in water of secondary species could contribute to SOA mass. For example, Lim et al. (2005) have shown in a modeling study that the cloud oxidation of aldehydes originating from isoprene oxidation could be responsible for 4–20 % of the total isoprene SOA yield. Similarly, Myriokefalitakis et al. (2011) have shown that cloud chemistry could enhance oxalate production by 2 Tg yr^{-1} , a contributor to SOA mass. Ervens and Volkamer (2010) modeled the SOA formation through aqueous phase processing of glyoxal, one of the oxidation products of

isoprene. Their simulations based on observations in chamber experiments by Volkamer et al. (2009) have confirmed that there is a correlation between SOA mass increase and the liquid water content (L). Focusing on the aqueous oxidation of glyoxal, methylglyoxal and glycolaldehyde, Lim et al. (2005) and following studies (Tan et al., 2009, 2010) showed that aqueous processing of isoprene oxidation products could yield SOA through the formation of organic acids. Biogenic terpenes SOA yields from gas phase photo-oxidation have been explored in detail (e.g. Hallquist et al., 2009). Several recent experimental works have studied the influence of aqueous phase photooxidation on the composition of SOA formed after oxidation of biogenic compounds (Lee et al., 2011, 2012; Bateman et al., 2011). As for anthropogenic hydrocarbons, recent experimental results from Zhou et al. (2011) suggest that SOA yields of four aromatic hydrocarbons (toluene and xylenes) are correlated to the ambient liquid water.

The mechanism of volatile organic compound (VOC) processing by the aqueous phase can be split in two steps:

- i. Phase partitioning. Specifically, many secondary organic species formed during the gas phase oxidation of hydrocarbons are highly soluble and have been found in atmospheric water (e.g. Chebbi and Carlier, 1996; van Pinxteren et al., 2005; Sorooshian et al., 2007; Matsunaga et al., 2007).
- ii. Aqueous phase reactivity. Like in the gas phase, dissolved compounds are oxidized by radicals in water, mainly by OH and NO₃ (Herrmann, 2003; Warneck, 2005; Lim et al., 2010). Resulting products are similar to those observed in the gas phase, but branching ratios substantially differ from the gas phase (e.g. Herrmann, 2003; Poulain et al., 2010). Moreover in the aqueous phase, hydration and acid dissociation can occur, which lead to the formation of some organic products (hydrates and carboxylate ions) not formed in the gas phase. Additional processes forming heavier species can take place in the aqueous phase, like esterification and aldol condensation (e.g. Nguyen et al., 2011; Altieri et al., 2008; Lim et al., 2010).

As experimental studies inside clouds are scarce and very difficult to set up (Crahan et al., 2004; Herrmann et al., 2005; Sorooshian et al., 2007), most of the organics clouds chemistry studies have been performed based on modeling approaches. These models usually represent the condensed phase as a single well mixed aqueous phase in which organic species undergo oxidation. This aqueous oxidation scheme is coupled with specifically tailored gas phase mechanisms taking into account mass transfer between the two phases (e.g. Jacob, 1986; Lelieveld and Crutzen, 1991; Leriche et al., 2000; Barth et al., 2003; Lim et al., 2005; Ervens et al., 2008; Tilgner and Herrmann, 2010). Current detailed models are limited to certain kinds of species. For example, the

model from Ervens and Volkamer (2010) has been developed to study isoprene and its oxidation products like glyoxal. The CAPRAM 3.0i mechanism used by Tilgner and Herrmann (2010) is currently the most detailed aqueous phase organic chemistry model, taking into account the dissolution and aqueous chemistry of inorganic species and organic species up to four carbon atoms. However, atmospheric processing of long chain hydrocarbons is also expected to lead to the production of highly water soluble multifunctional organics in a few oxidation steps (e.g. van Pinxteren et al., 2005; Mazzoleni et al., 2010). The fraction of these compounds that could be subjected to aqueous phase processing has yet to be determined. To our knowledge, no modeling tool is currently available to describe in detail the multiphase oxidation of long chain hydrocarbons. This study describes the first stage in the development of such a modeling tool and examines the phase partitioning of organic species produced during the gas phase oxidation of hydrocarbons.

This study is devoted to the production of water soluble compounds from the gaseous oxidation of long chain hydrocarbons of atmospheric interest and the sensitivity of this dissolution to NO_x levels. A fully explicit chemical mechanism is used to describe the oxidation of organics in the gas phase and their mass transfer to the aqueous phase. Note that chemical evolution in the condensed phase is not represented in this modeling framework. Aqueous phase reactivity has been shown as a key process in the production of SOA (e.g. Ervens et al., 2011) and estimation of SOA yields is beyond of the scope of this study. The gas phase oxidation of three hydrocarbons of atmospheric interest (isoprene, octane and α -pinene) is investigated for various NO_x conditions. Two scenarios are considered with a liquid water content corresponding either to a cloud or to deliquescent particles. The simulated carbon budget and the composition of the gas and aqueous phase are explored in detail.

2 Modeling tools

2.1 Gas phase chemistry

Aqueous phase oxidation involves water soluble species produced during the gaseous phase oxidation of volatile organic compounds (VOC) (e.g. Ervens et al., 2011). Candidate species are typically highly functionalized molecules produced during the multigenerational oxidation of the hydrocarbons emitted in the atmosphere. The number of species needed to describe explicitly this multigenerational oxidation increases exponentially with the size of the carbon skeleton of the parent compound (Aumont et al., 2005). For long chain species (C_{>5}), explicit oxidation schemes involve a number of intermediates that far exceeds the size of chemical schemes that can be written manually. The Generator for Explicit Chemistry and Kinetics of Organics in the Atmosphere (GECKO-A) is a computer tool that was developed

to overcome this difficulty (Aumont et al., 2005). GECKO-A generates gas phase chemical schemes according to a prescribed protocol, assigning reaction pathways and kinetics data, on the basis of experimental data and structure activity relationships.

The GECKO-A protocol is described by Aumont et al. (2005). This protocol was updated to take into account recent experimental results. The branching ratios for the isoprene + OH reaction have been prescribed following recommendations from Paulot et al. (2009a). As proposed by Paulot et al. (2009b), a new oxidative pathway for hydroperoxides has been added in the protocol, forming epoxides. In this model formulation, it is assumed that all epoxides are converted to diols. This allows the formation of tetrol species that were detected as isoprene oxidation products. The first oxidation steps of α -pinene and alkane chemistry were also updated, as described by Valorso et al. (2011) and Aumont et al. (2012).

Explicit schemes generated with GECKO-A reach 1 million species for C_8 compounds, close to current computational limits (Camredon et al., 2007). A reduction protocol was therefore implemented in GECKO-A to allow the generation of oxidation schemes for $C_{>8}$ hydrocarbons (Valorso et al., 2011). The reduction protocol was designed to keep the oxidation schemes as detailed as possible, without losing the chemical information that determines molecular properties such as reactivity or volatility. The reduction approaches currently implemented in GECKO-A are based on the lumping of position isomers. For the purpose of this study, we also reduced the size of the chemical schemes by omitting the gas phase oxidation reactions for the highly soluble species, as it was done by Valorso et al. (2011) for non-volatile organic species. At thermodynamic equilibrium, the distribution of a species i between the gas and the aqueous phase is given by:

$$\xi^i = \frac{N_a^i}{N_a^i + N_g^i} = \left(1 + \frac{1}{H^i R T L}\right)^{-1} \quad (1)$$

where N_a^i and N_g^i [molec cm⁻³ of air] are its number concentrations in the aqueous and gas phase respectively, H^i [Matm⁻¹] is the Henry's law coefficient for the species, R is the gas constant, T the temperature and L the liquid water content [cm³ liquid water per cm³ air]. For a small tropospheric liquid water content (ca. $L = 10^{-12}$), ξ^i is greater than 0.99 for H^i greater than 10^{12} Matm⁻¹. Under most atmospheric conditions, a species having a Henry's law constant above 10^{12} Matm⁻¹ is therefore expected to be predominantly in the aqueous phase. For such species, gas phase concentration is negligible and their gas phase chemistry was thus omitted.

2.2 Phase transfer

For each water soluble species A, the mass transfer between the gas and the aqueous phase is treated in a time dependent

sense:



where k_I [s⁻¹] is the pseudo first order rate constant of the gas-particle mass transfer and H_A [Matm⁻¹] is the Henry's law coefficient for the species A. The rate constant k_I can be expressed as (Schwartz, 1986):

$$k_I = L k_T = L \left(\frac{r^2}{3D_g} + \frac{4r}{3v\alpha} \right)^{-1} \quad (4)$$

where r [cm] is the radius of the particles or the droplets, D_g [cm² s⁻¹] is the gas diffusion coefficient, v [cm s⁻¹] is the mean molecular speed and α [dimensionless] is the mass accommodation coefficient. The diffusion coefficient D_g can be estimated by scaling from a known reference compound:

$$\frac{D_g}{D_{g,\text{ref}}} = \sqrt{\frac{M_{\text{ref}}}{M}} \quad (5)$$

where M [g mol⁻¹] is the molar mass and "ref" subscripts denote values for a reference species. We used water as reference compound, $D_{g,H_2O} = 0.214/P$ cm² s⁻¹ in air at 298 K (Ivanov et al., 2007), P [atm] being the atmospheric pressure. H is taken from the literature when available, using the database compiled by Raventos-Duran et al. (2010, Supplement) for ca. 600 species. The empirical group contribution method GROMHE was used to estimate unknown constants (Raventos-Duran et al., 2010). GROMHE is able to estimate Henry's law constants at temperature $T = 298$ K for every atmospherically relevant organic species. The temperature dependence of H is represented with the Van't Hoff equation:

$$H(T) = H(298) \times \exp\left(\frac{\Delta H_{\text{solv}}}{R} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T}\right)\right) \quad (6)$$

The enthalpy of dissolution ΔH_{solv} [J mol⁻¹] is also taken from the literature when available, using the database compiled by Raventos-Duran et al. (2010, Supplement). ΔH_{solv} typically ranges from 10 to 100 kJ mol⁻¹ (Kuhne et al., 2005) and a value of 50 kJ mol⁻¹ was used as a default value in the model. The mass accommodation coefficient α is very poorly documented (ca. 40 constants in the literature, Davidovits et al., 2011; Sander et al., 2011). To our knowledge, the only SAR available to estimate α was proposed by Davidovits et al. (1995) and Nathanson et al. (1996). However the performances of that method cannot be rigorously evaluated due to the lack of experimental data. This method has therefore not been implemented and when no data are available, α is set to a default value of $\alpha = 0.05$ (Davidovits et al., 2011).

In this version of the model devoted to examine the phase partitioning of organics produced during gas phase processing, the only reactions taken into account in water are:

Table 1. Number of species generated in the full chemical schemes for the three precursor species.

Precursor species	Number of species in the generated chemical mechanism		
	Gas phase	Aqueous phase	Total
Isoprene	5.9×10^3	3.2×10^3	9.1×10^3
Octane	1.1×10^5	5.0×10^4	1.6×10^5
α -pinene	3.2×10^5	2.5×10^5	5.6×10^5

- i. Hydration of carbonyls. Species bearing ketone or aldehyde moieties undergo hydration equilibrium once they are dissolved. Equilibrium constants are estimated using the SAR from Raventos-Duran et al. (2010).
- ii. Dissociation of acids. Carboxylic acids undergo acid/base equilibrium in water. Acidity constant are estimated following recommendations from Perrin et al. (1981).

Species are therefore not further oxidized in water. In the model, the only sink for the dissolved organic matter is caused by the gas phase chemical pump that shifts the water/gas equilibrium. For very soluble species, gas phase oxidation becomes slow and the species remain in the aqueous phase in a form that can be considered as “permanent” in this version of the model.

2.3 Initial conditions

The modeling framework described above has been applied to the generation of the detailed mechanisms for three species of atmospheric interest: isoprene, octane and α -pinene. Table 1 gives the total number of species after the complete generation of these chemical schemes. The number of species generated in the aqueous phase is in the same order of magnitude as the number of species generated in the gas phase. The phase partitioning is considered for non radical species only, but gem-diols (carbonyl hydration) and carboxylates (acid dissociation) are newly formed in water. Some of these newly formed species are highly soluble and therefore are not transferred to the gas phase. Partitioning of acids is pH dependent. The pH of the aqueous phase was set to a value of 4.5, typical of clouds (e.g. Brüggemann et al., 2005).

The objective is to simulate the evolution of different hydrocarbons in order to characterize the multiphase partitioning of their reaction products at different stages of the oxidation. No attempt is made here to represent a specific situation. The initial concentration of the precursor was set to 10 ppb. The simulations were run with constant environmental conditions. Temperature was fixed to 278 K. Photolysis frequencies were calculated for mid-latitude and for a solar zenith angle of 45° using TUV (Madronich and Flocke,

1997). NO_x concentrations were held constant and three scenarios were considered corresponding to low NO_x (0.1 ppb), intermediate NO_x (1 ppb) and high NO_x (10 ppb) conditions. For parent hydrocarbons bearing a double bond (isoprene and α -pinene), the distribution of secondary organic species depends on the concentration ratio of the oxidants as well (OH and O_3). Ozone and an OH source were therefore added in the initial conditions to allow both $\text{VOC} + \text{O}_3$ and $\text{VOC} + \text{OH}$ oxidation. An initial mixing ratio of 40 ppb of O_3 is used in the simulations and a constant OH source ($10^7 \text{ radicals cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$) was added as a substitute of radical sources not taken into account in the simulations. In these conditions, depending on the parent hydrocarbon, organic oxidation can be driven by OH, O_3 or both. In this model configuration, the contribution of OH (97 % of the total oxidation of the precursor) is one order of magnitude higher than the contribution of O_3 (3 %) to the oxidation of isoprene; OH and O_3 contribute comparably (61 % and 39 %, respectively) to the oxidation of α -pinene; octane is only oxidized by OH.

3 Results

3.1 Carbon budget and liquid water content

Figure 1 shows the time evolution of the carbon atom ratio during the oxidation of isoprene, octane and α -pinene. Simulations were performed for three liquid water conditions: without aqueous phase ($L = 0$), with a water content representative of deliquescent aerosols ($L = 10^{-12}$, e.g. Engelhart et al., 2011) and for typical cloud conditions ($L = 3 \times 10^{-7}$, e.g. Seinfeld and Pandis, 2006). We assume that the particle and cloud droplet sizes are monodisperse, with particle radii of 0.1 μm and 5 μm , respectively. Simulations are shown for a NO_x concentration set to 1 ppb.

Physical time is not fully appropriate to describe the temporal evolution for simulations conducted under constant environmental conditions. The temporal evolution is examined below as a function of the number of lifetimes N_τ of the parent hydrocarbon defined as:

$$N_\tau = \ln \frac{C_0}{C(t)} = \frac{t}{\tau} \quad (7)$$

where t is the simulated (physical) time, τ is the e-folding lifetime of the parent hydrocarbon (i.e. the time required to decrease its concentration by a factor $1/e$), C_0 and $C(t)$ its concentration at t_0 and t , respectively. For these simulations, lifetimes of isoprene, α -pinene and octane were approximately 1 h, 1.5 h and 1 day, respectively.

Under dry conditions ($L = 0$), isoprene is slowly oxidized into CO and CO_2 through a multigenerational process involving the formation of successive gaseous secondary intermediates of higher oxidation state (see Fig. 1a). The carbon budget is not affected by the presence of an aqueous phase representative of deliquescent aerosols (not shown).

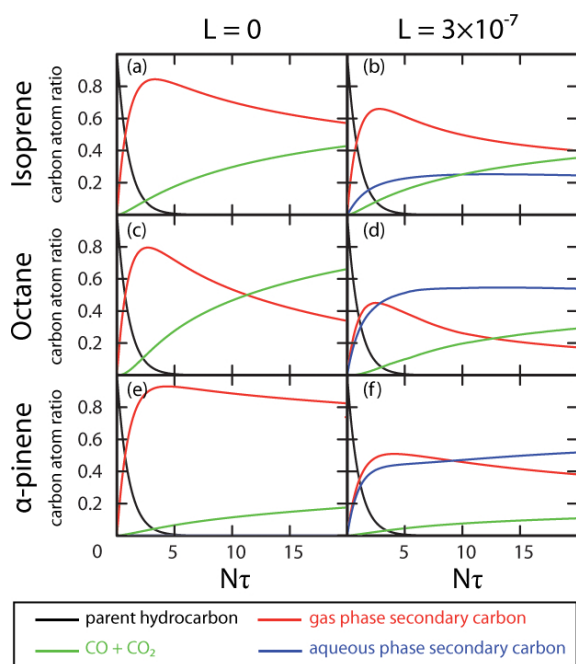


Fig. 1. Carbon budget during the oxidation of isoprene (top row), octane (middle row) and α -pinene (bottom row) for liquid water content of 0 (1st column) and 3×10^{-7} (2nd column), under intermediate NO_x conditions ($\text{NO}_x = 1$ ppb). The time scale is defined as multiples of lifetimes of the initial hydrocarbon, as described in the text.

Dissolved organic carbon accounts for less than 1 % of the carbon atom ratio. With such low water content, only the more soluble species contribute to the organic content of the aqueous phase, i.e. the more functionalized species. The top 10 contributors to the aqueous phase composition are C_5 species bearing 4 functional groups each. For L set to a cloud value (Fig. 1b), less soluble species contribute substantially to aqueous phase organic mass. As a consequence, at the end of the simulation, 25 % of the total carbon initially in the isoprene backbone is found in water.

The carbon budget during octane oxidation is depicted in Fig. 1c for dry conditions. Gas phase secondary organic carbon reaches a peak for $N_\tau = 2.5$. This secondary organic fraction is progressively oxidized, ultimately leading to $\text{CO} + \text{CO}_2$ with a yield of 66 % for $N_\tau = 20$. Note that the production of CO and CO_2 at a given N_τ is comparatively higher for octane, owing to its greater lifetime ($\tau_{\text{octane}} \approx 1$ day) compared to isoprene ($\tau_{\text{isoprene}} \approx 1.5$ h). Adding deliquescent aerosols in the model has no impact on the carbon budget (not shown). However the addition of a water content representative of cloud conditions leads to a large organic content in the aqueous phase (see Fig. 1d). For these conditions, the secondary organic species first split equally in the gas and aqueous phases (for $N_\tau < 2.5$). The functionalization of the carbon backbone by atmospheric processing leads progressively to species of increasing solubility and dissolved

carbon prevails for $N_\tau > 2.5$. The carbon atom ratio in the aqueous phase reaches a maximum of 55 % at $N_\tau = 13$ and next slowly declines with aging due to fragmentation of the carbon backbone by gas phase oxidation. At the end of the simulation ($N_\tau = 20$), 54 % of initial carbon atoms are still in the aqueous phase. The production rate of $\text{CO} + \text{CO}_2$ is much slower in this case, most organic species being temporally trapped in condensed phase and therefore not subjected to oxidation in this version of the model.

The time evolution of the carbon atoms distribution during α -pinene oxidation is given in Fig. 1e for dry conditions. Carbon distributions exhibit a behavior similar to the isoprene oxidation case. The simulated organic content in the deliquescent particle remains below 2 % (not shown). Figure 1f shows that for L set to a cloud value, a significant fraction of the carbon atoms is transferred into the aqueous phase. The majority of the initial carbon atoms are found in water (52 % on a carbon basis) at the end of the simulation. Similar to the octane oxidation simulation, cloud water acts in this version of the model as an inert reservoir and slows down the $\text{CO} + \text{CO}_2$ formation. The $\text{CO} + \text{CO}_2$ fraction at $N_\tau = 20$ decreases from 18 % for the dry scenario to 11 % for the cloud scenario.

The simulation results clearly show that most secondary organic species produced during the oxidation of aliphatic hydrocarbons are soluble enough to be dissolved in the aqueous phase during cloud events. This dissolved organic matter is then likely subject to a fast processing which may significantly shape the ultimate oxidation budget. This process is taken into account in some recent atmospheric chemical models using simplified parameterizations. For example the CMAQ model (Carlton et al., 2008) and the GEOS-Chem model (Fu et al., 2008, 2009) include SOA formation pathways through in-cloud oxidation of glyoxal and methylglyoxal, parameterized with laboratory experiments yields. However, these models cannot take into account the progressive nature of the oxidation process and the large number of different species involved in the formation of aqueous organic carbon. Our results show that the dissolution of long chain organic species has a significant contribution to the aqueous phase organic content and therefore should be accounted for in models.

The simulated organic content for aqueous aerosol conditions remains small for the three parent compounds considered in this study. However, we emphasize that the same uptake parameters are here applied for clouds and aerosols. Recent studies have shown that when aerosol water is not considered as a dilute solution and is modeled accordingly, SOA yields are higher than SOA yields from in-cloud oxidation (e.g. Ervens et al., 2011). This can arise from the effect of dissolved ions on equilibrium and uptake values (e.g. Ip et al., 2009) and from the effects of higher concentrations which allow the formation of higher molecular weight species (e.g. Ervens et al., 2011 and references therein). As the composition of the inorganic material on which the liquid phase

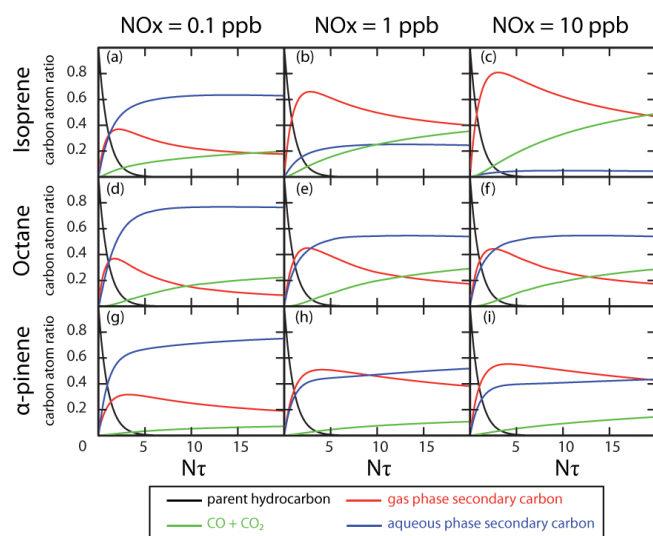


Fig. 2. Carbon budget during the oxidation of isoprene (top line), octane (middle line) and α -pinene (bottom line) for a NO_x concentration of 0.1 ppb (1st column), 1 ppb (2nd column) and 10 ppb (3rd column), with a cloud liquid water content ($L = 3 \times 10^{-7}$). The time scale is described in the text.

deliquesces is not simulated in the model, the effect of dissolved ions such as sulfate or chloride on uptake parameters cannot be represented. Our results show that under conditions typical of a deliquescent aerosol, SOA formation cannot be explained only by phase partitioning and aqueous phase processes have to be taken into account. Nevertheless, under cloud like conditions, the three precursors yield substantial amounts of condensed organic matter even if aqueous phase processes are ignored.

3.2 Carbon budget and NO_x conditions

The Henry's law constant of an organic compound is linked to the functional groups on the carbon backbone as well as the length of the carbon skeleton (e.g. Raventos-Duran et al., 2010; Schwarzenbach et al., 2005). The nature and the number of organic moieties added to the carbon skeleton during atmospheric processing depend in particular on NO_x concentration (e.g. Finlayson-Pitts and Pitts, 2000; Atkinson and Arey, 2003). Simulations were therefore conducted for various scenarios: low NO_x conditions (0.1 ppb), intermediate NO_x conditions (1 ppb) and high NO_x conditions (10 ppb). Figure 2 shows the results of these simulations for isoprene, octane and α -pinene with a water content corresponding to cloud conditions. Note that modifications of the NO_x conditions also impact on the concentrations of OH, O_3 and NO_3 . The relative contribution of these oxidants to oxidation of the precursors depends generally on NO_x levels, especially for isoprene and α -pinene. However, for all NO_x conditions explored here, OH drives the oxidation of isoprene and both OH and O_3 drive the oxidation α -pinene during the first ox-

idation steps. Therefore, NO_x concentrations have an impact on secondary organics speciation mostly through the fate of peroxy radicals, rather than the initiation reactions.

Figure 2 shows that the dissolved organic content tends to increase with decreasing NO_x concentration. The carbon atom ratio in the various phases appears to be especially sensitive to NO_x for the isoprene simulation. For the 3 hydrocarbons examined in this study, the largest effects on carbon partitioning are seen at the lower NO_x concentrations. At the end of the simulations, the fraction of dissolved aqueous carbon is increased by 39 % for isoprene, 23 % for octane and 23 % for α -pinene, from the intermediate to the low NO_x scenario (Fig. 2a, d and g). The amount of dissolved organic carbon is reduced by 20 % when NO_x concentration is switched from intermediate to high NO_x conditions in the isoprene case (see Fig. 2b and c).

3.3 Functional groups in the gas and aqueous phase

Figure 3a shows the distribution of the organic moieties of the simulated secondary organics at $N\tau = 2$ for the isoprene oxidation. The distribution is given for gas and aqueous phases, for the three NO_x scenarios and for L set to cloud conditions. Results are provided as the number of functional groups per carbon atom ratio $R_{\text{OF}/\text{C}}$, defined as:

$$R_{\text{OF}/\text{C}} = \frac{\sum_i n_i^{\text{OF}} C_i}{\sum_i n_i^{\text{C}} C_i} \quad (8)$$

where OF is a given organic function. C_i is the concentration of species i in the considered phase and n_i^{OF} or n_i^{C} are the number of organic function OF or carbon atoms in the species i , respectively. In the gas phase, the degree of substitution of the organics ranges from 28 % (low NO_x scenario) to 38 % (high NO_x scenario). The distribution is dominated by carbonyls for all NO_x scenarios. The substitution degree is comparatively larger in the aqueous phase than in the gas phase and ranges from 45 % (low NO_x scenario) to 64 % (high NO_x scenario). The hydroxyl group is a major moiety in the aqueous phase (substitution degree in the 22–30 % range). Under low NO_x conditions, the organic peroxy radical chemistry is dominated by $\text{RO}_2 + \text{HO}_2$ reactions, leading to the formation of hydroperoxides ROOH. These hydroperoxides are major contributors to the aqueous phase organic content. Under high NO_x conditions, the reaction $\text{RO}_2 + \text{NO}$ dominates the evolution of peroxy radicals, leading among other things to the formation of the nitrate moiety. As expected, switching from low NO_x to high NO_x conditions makes the nitrate moiety grow at the expense of the hydroperoxide moiety (see Fig. 3a).

Figure 3b gives the distribution of organic species as a function of chain length and the number of functional groups borne by the molecules for the isoprene simulations at $N\tau = 2$. The distribution is dominated by C_4 species in the gas

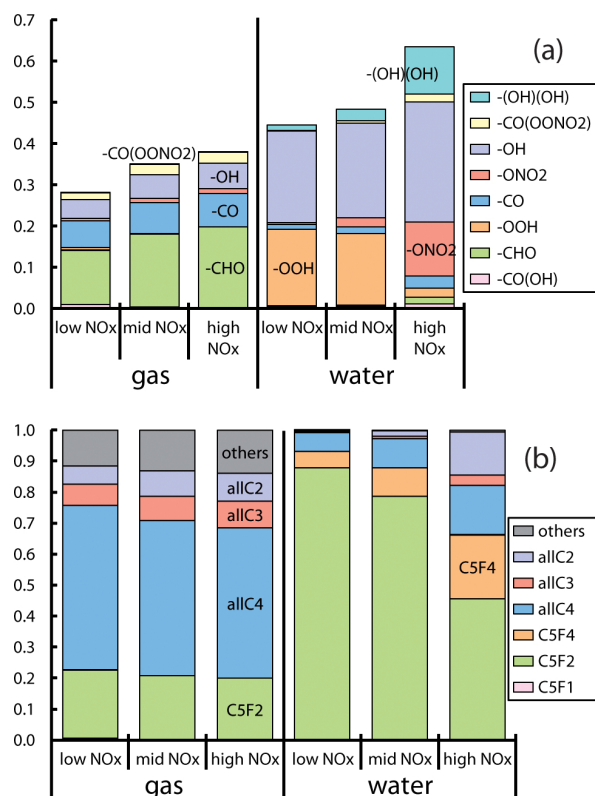


Fig. 3. At $N_\tau = 2$, simulated distribution in gaseous and aqueous phase of organic moieties ratio (R_{OF}/C , panel a) and functionalization (panel b) for a cloud water content during the oxidation of isoprene. $CmFn$ category merges species with m carbon atoms bearing n functional groups. The precursor and C_1 species are lumped in the *others* category.

phase, mainly methyl vinyl ketone and methacrolein. In the aqueous phase, the distribution is dominated by C_5 species bearing two functional groups, i.e. hydroxy-hydroperoxides species under low NO_x conditions and hydroxy-nitrate or hydroxy-carbonyl species under high NO_x conditions. Under high NO_x conditions, quadrifunctional C_5 and C_4 species contribute also substantially (11 %) to the organic content of the aqueous phase.

Figure 4 shows the distribution of organic moieties (panel a) and the distribution as a function of chain length and number of functional groups (panel b) for the octane simulations at $N_\tau = 2$. The substitution degree ranges from 16–20 % in the gas phase to 31–33 % in the aqueous phase. The distribution is dominated by C_8 species bearing one or two functional groups in the gas phase and two or three functional groups in the aqueous phase. The gas phase distribution is dominated by the carbonyl moieties, with a substantial contribution of nitrate moieties under high NO_x conditions. In the aqueous phase, about 21 % of the carbon atoms are substituted either by a hydroxy or a carbonyl moiety (see Fig. 4a). As expected, hydroperoxide is a significant func-

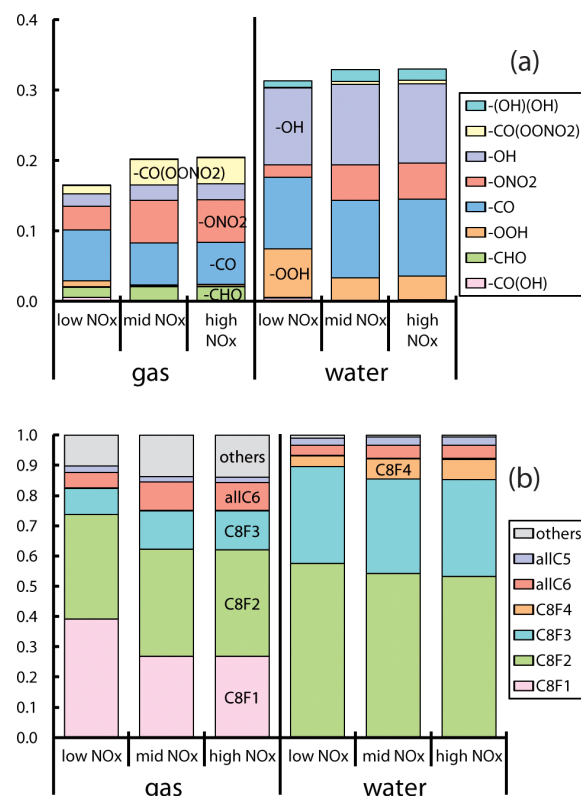


Fig. 4. At $N_\tau = 2$, simulated distribution in gaseous and aqueous phase of organic moieties ratio (R_{OF}/C , panel a) and functionalization (panel b) for a cloud water content during the oxidation of octane. $CmFn$ category merges species with m carbon atoms bearing n functional groups. The precursor and C_1 – C_4 species are lumped in the *others* category.

tional group under low NO_x ($R_{-OOH}/C = 7\%$) while nitrate is substantial under high NO_x ($R_{-ONO_2}/C = 5\%$).

Figure 5 shows the distribution of the functional groups for the α -pinene simulations. Molecules are functionalized with a substitution degree ranging from 16 % in the gas phase to 25 % in the aqueous phase. Difunctional C_{10} species dominate both the gas phase and the aqueous phase distribution (60 to 70 % of the carbon atom ratio in each phase). In the gas phase, C_9 and C_8 contribute substantially to the carbon budget (18–23 %). In the aqueous phase, trifunctional C_{10} contribute also substantially to the carbon budget (22–28 %). The gas phase is mainly composed of carbonyl compounds ($R_{>CO}/C = 11\%$ under intermediate NO_x conditions). Nitrates ($R_{-ONO_2}/C = 2.5\%$), hydroxyl ($R_{-OH}/C = 1.9\%$) and PAN ($R_{-CO(OONO_2)}/C = 2.3\%$) moieties contribute to a lesser extent to the gas phase composition. In the aqueous phase, the main contributors to the global functionalization are (hydrated) carbonyls ($R_{>CO}/C + R_{-C(OH)(OH)}/C = 16\%$ under high NO_x conditions). The simulated substitution degree by carboxylic acids and their associated bases ($R_{-CO(OH)}/C + R_{-CO(O-)} /C$) is 2.6 %, a

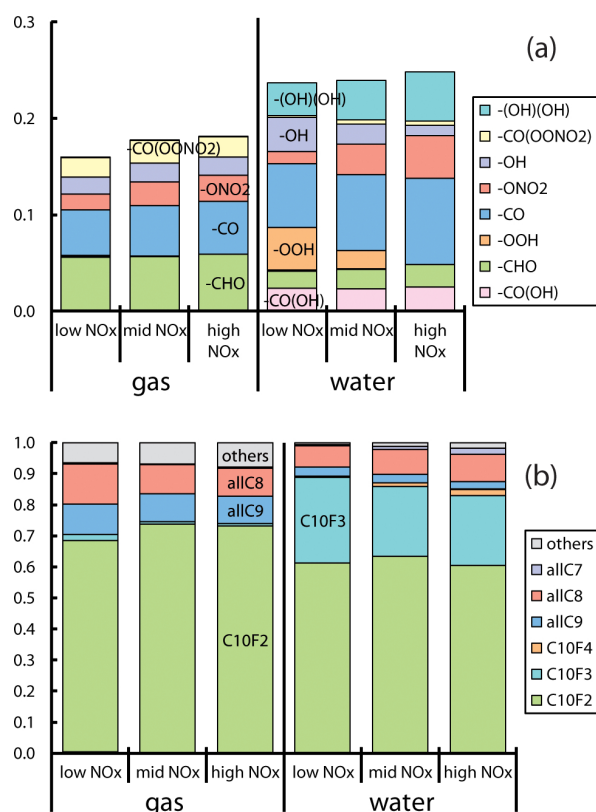


Fig. 5. At $N_\tau = 2$, simulated distribution in gaseous and aqueous phase of organic moieties ratio ($R_{OF/C}$, panel a) and functionalization (panel b) for a cloud water content during the oxidation of α -pinene. C_mF_n category merges species with m carbon atoms bearing n functional groups. The precursor and C_1 – C_6 species are lumped in the *others* category.

value that corroborates the fact that no significant source of organic acids is identified in the gas phase, hence their small representation in the dissolved organic content (Aumont et al., 2000). Nitrates are significant under high NO_x ($R_{-ONO_2/C} = 4.4\%$) while hydroperoxydes have an important contribution under low NO_x conditions ($R_{-OOH/C} = 4.5\%$).

3.4 Oxidative trajectories in an oxidation state vs. solubility framework

The gas phase oxidation of the organic species includes competitive processes leading either to the functionalization of the carbon backbone or to its fragmentation. The progressive functionalization of the carbon skeleton may lead to species with low enough volatility to condense. Conversely, fragmentation of the carbon skeleton leads to species with higher volatilities and ultimately to CO₂. In the context of organic partitioning between gas and aqueous phases, functionalization routes progressively increase the Henry's law coefficient of the species and therefore favor partitioning to the aqueous

phase (e.g. Schwarzenbach et al., 2005; Raventos-Duran et al., 2010). The opposite behavior is usually noticed for the fragmentation routes. For example, Fig. 3 shows that for isoprene in all NO_x configurations, functionalized C₅ species are mostly found in water whereas fragmented C_{<5} species tend to be preferentially found in the gas phase. Figure 4 (Fig. 5) shows that it is also true for octane (α -pinene) where the proportion of functionalized C₈ (C₁₀) species is larger in the aqueous phase and the proportion of fragmented C_{<8} (C_{<10}) species is larger in the gas phase.

Two dimensional frameworks have been recently proposed to examine the formation and aging of secondary organic aerosols during atmospheric oxidation of hydrocarbons (e.g. Jimenez et al., 2009; Pankow and Barsanti, 2009; Barsanti et al., 2011; Kroll et al., 2011). These frameworks attempt to capture the oxidative trajectories in a space defined by the volatility of the secondary species and their oxidation degree (e.g. Donahue et al., 2011, 2012). A similar two dimensional framework is used here to explore the oxidative trajectories in the context of a gas/aqueous multiphase system. We define the first dimension by the Henry's law coefficient H , used as a metric to represent the water solubility of the species. With $L = 3 \times 10^{-7}$, a species is equally distributed in the two phases ($\xi = 0.5$) for $H = 1.45 \times 10^5 \text{ M atm}^{-1}$ (see Eq. 1). Species having H less than $1.45 \times 10^3 \text{ M atm}^{-1}$ will therefore almost exclusively be found in the gas phase ($\xi < 0.01$), while species with H greater than $1.45 \times 10^7 \text{ M atm}^{-1}$ will almost exclusively be found in the aqueous phase ($\xi > 0.99$). We use the mean carbon oxidation (\overline{OS}_C) as the second dimension. In this framework, the parent hydrocarbon is placed at the bottom of the graph and the ending point of the oxidative trajectories (CO₂) is placed at the top left ($\overline{OS}_C = 4$).

Figure 6 shows the distribution of species produced during the gas phase oxidation of isoprene in this solubility/ \overline{OS}_C space for 4 different times ($N_\tau = 0, 1, 2, 10$). Distributions are shown for the 3 NO_x scenarios. The carbon atom ratio of a given species is proportional to the volume of the bubble. Species contributing for less than 10^{-4} to the total carbon are not shown for clarity. The SAR used to estimate H (Raventos-Duran et al., 2010) provides identical values for distinct position isomers. Position isomers with identical H are lumped to avoid overlap of the bubbles. In Fig. 6, species with a carbon backbone identical to the parent compound (blue bubbles) delineate the functionalization route. Species with a smaller backbone (orange bubbles) delineate trajectories including at least one fragmentation in the oxidation steps.

As expected, the first step of the isoprene oxidation is dominated by fragmentation routes (see Fig. 6). Under high NO_x conditions, oxidation leads mostly to species with H in the 10^0 – 10^4 M atm^{-1} range, i.e. low enough to be mostly distributed in the gas phase at thermodynamic equilibrium. At $N_\tau = 10$, 10 species contribute for 90 % of the carbon budget. These species are the expected major isoprene oxidation products, as shown in Table 2. Under low NO_x

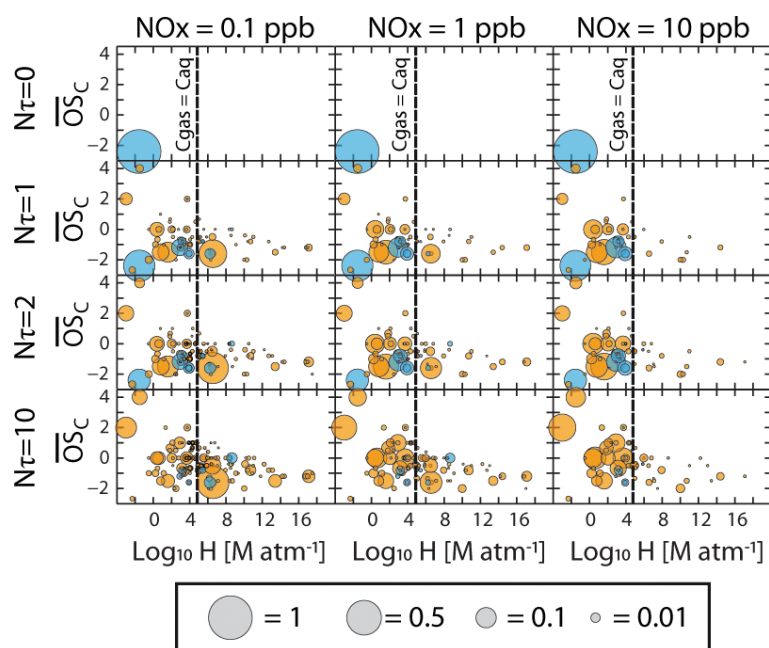


Fig. 6. Solubility and mean oxidation state of the species produced during the oxidation of isoprene under low NO_x (1st column), intermediate NO_x (2nd column) and high NO_x (3rd column) conditions as a function of the number of precursor lifetime. Contribution of a species to the global carbon budget is proportional to the volume of the bubble. Position isomers having identical solubility and oxidation state are lumped in the same bubble. Blue bubbles denote species having the carbon skeleton of the parent hydrocarbon. Orange bubbles denote species with less carbon atoms than the parent compound. The black dashed lines denote the solubility for which a compound is equally distributed in the aqueous and gaseous phases.

conditions, the solubility distribution spans more than 10 orders of magnitude. At $N_\tau = 10$, the carbon distribution is shifted to higher values of solubility. Therefore, the carbon atom fraction in the aqueous phase is substantial, reaching 63 % at $N_\tau = 10$ (see Fig. 2i). The major contributors to the aqueous organic composition are an hydroxy-hydroperoxyde ($\text{CH}_3\text{C}(\text{OOH})(\text{CH}_2(\text{OH}))\text{CH}=\text{CH}_2$) and its position isomers.

Figure 7 shows that the octane oxidation is first dominated by the functionalization routes and as oxidation proceeds fragmentation routes become substantial. Species are distributed in a broader range of solubility, at first in the 10^{-3} – 10^8 M atm^{-1} range and then in the 10^1 – $10^{12} \text{ M atm}^{-1}$ range after the first oxidation steps. Thus species are at first evenly distributed in both phases and become more prevalent in the aqueous phase after $N_\tau = 2$ (see also Fig. 2). At $N_\tau = 10$, 60 % of the gaseous carbon can be ascribed to 10 species, peroxy acetyl nitrate and peroxy propyl nitrate being the major species, as seen in Table 2. Under low NO_x conditions, the solubility distribution range is approximately the same, but more species are on the high solubility range ($H > 7 \times 10^6 \text{ M atm}^{-1}$). The fraction of dissolved carbon reaches 77 % at $N_\tau = 10$.

Like isoprene, α -pinene oxidation is dominated by fragmentation (see Fig. 8). H-values for most species fall in the 10^5 – $10^{13} \text{ M atm}^{-1}$ range, i.e. partition in the aqueous phase

at thermodynamic equilibrium. In the gas phase, a difunctional C_{10} PAN-like species is dominant, followed by acetone, formaldehyde and PAN (see Table 2). As expected from the species solubility range, dissolved carbon represents 71 % of the total carbon in low NO_x conditions at $N_\tau = 10$.

4 Conclusions

Explicit gaseous oxidation schemes have been generated for three precursors of atmospheric interest (isoprene, octane, α -pinene) using GECKO-A. The partitioning of the secondary organic compounds between gaseous and aqueous phases has been examined for a liquid water content corresponding to clouds and deliquescent aerosols. For $L = 1 \times 10^{-12}$ (i.e. aerosols water), only a small fraction of the secondary organic carbon is influenced by the aqueous phase. Note that this small partitioning toward the aqueous phase might be offset by chemical sinks in the condensed phase which were ignored in our model configuration (e.g. Surratt et al., 2010; McNeill et al., 2012). For $L = 3 \times 10^{-7}$ (i.e. cloud water), the phase distribution of organic carbon is sensitive to NO_x concentrations. For low NO_x conditions, 50 % (isoprene oxidation) to 70 % (octane oxidation) of the carbon atoms are found in the aqueous phase after the removal of the parent compound ($N_\tau \approx 3$). For high NO_x condition, this ratio is only 5 % in the isoprene oxidation case, but remains large for

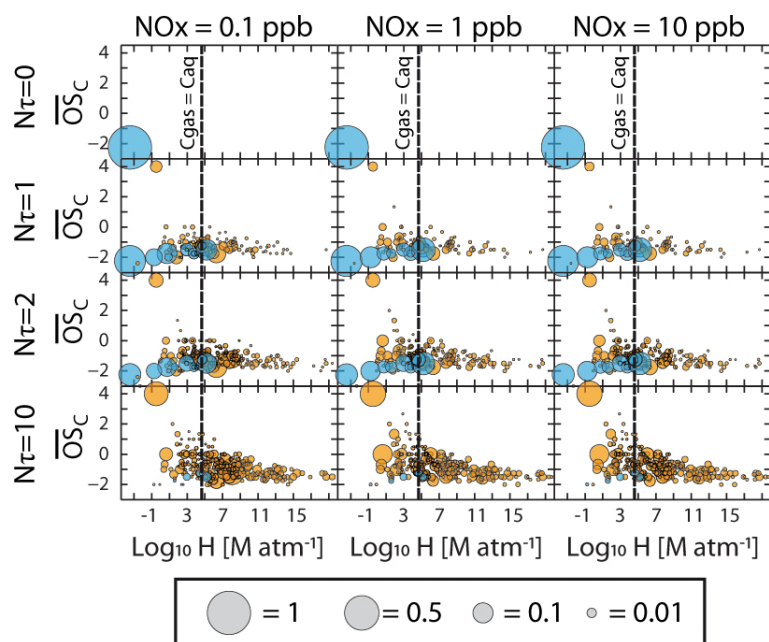


Fig. 7. Solubility and mean oxidation state of the species produced during the oxidation of octane under low NO_x (1st column), intermediate NO_x (2nd column) and high NO_x (3rd column) conditions as a function of the number of precursor lifetime. See Fig. 6 caption for the color code of the bubbles.

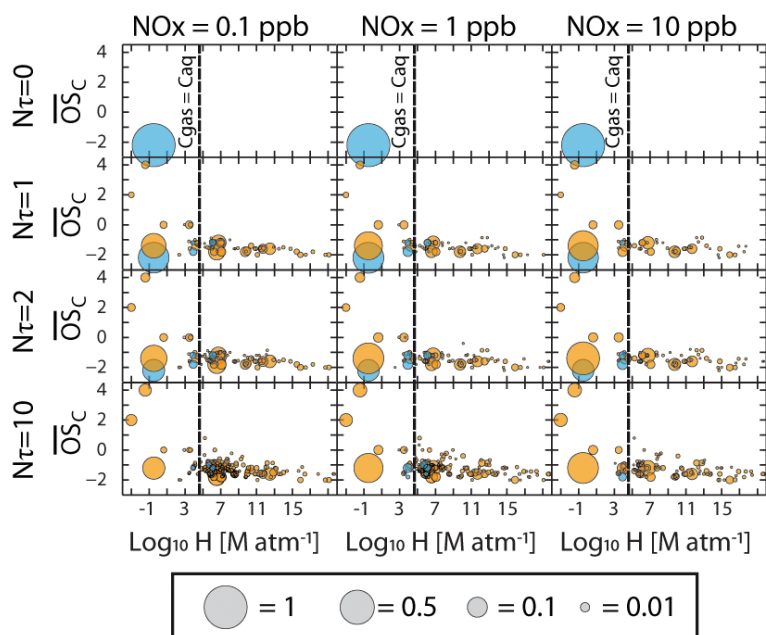
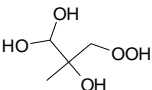
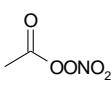
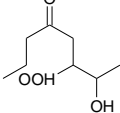
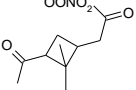
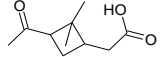

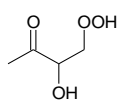
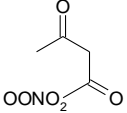
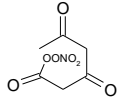

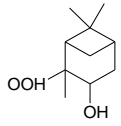
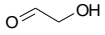
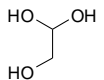
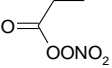
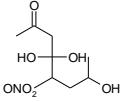
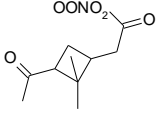
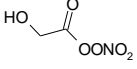
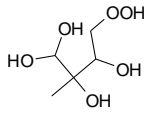
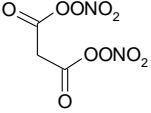
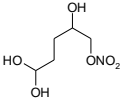
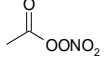
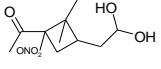

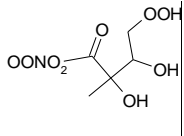
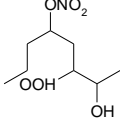
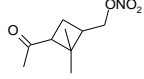
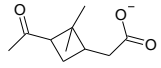

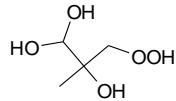
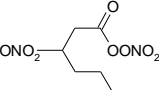
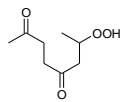
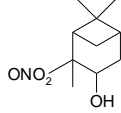
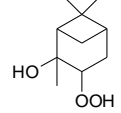

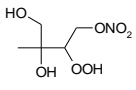
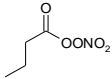
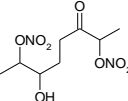
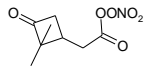
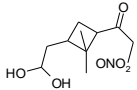
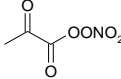
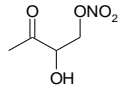
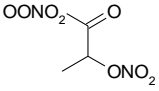
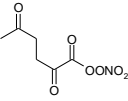
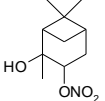
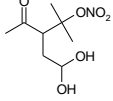

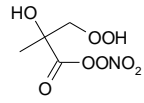

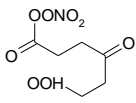
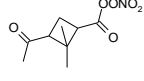
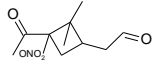
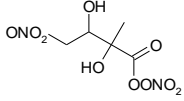
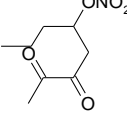
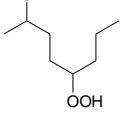
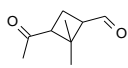
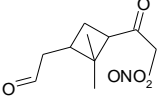


Fig. 8. Solubility and mean oxidation state of the species produced during the oxidation of α -pinene under low NO_x (1st column), intermediate NO_x (2nd column) and high NO_x (3rd column) conditions as a function of the number of precursor lifetime. See Fig. 6 caption for the color code of the bubbles.

Table 2. Top ten species simulated in gas and aqueous phase for a cloud liquid water content and for intermediate NO_x conditions at $N_T = 10$.

Isoprene		Octane		α -pinene	
Gas phase	Aqueous phase	Gas phase	Aqueous phase	Gas phase	Aqueous phase
<chem>HCHO</chem>					
					
				<chem>HCHO</chem>	
					
		<chem>HCHO</chem>			
					
					
					
					
<chem>HO-CHO</chem>					

α -pinene and octane oxidation cases (40 % and 60 %, respectively). This study therefore suggests that most secondary organic species produced during the multigenerational oxidation of anthropogenic and biogenic hydrocarbons should dissolve in the aqueous phase during cloud events.

The simulated oxidative trajectories are examined in a new two dimensional space defined by the mean oxidation state and the water solubility. Isoprene oxidation is dominated by fragmentation routes. The solubility distribution of the isoprene oxidation products appears to be especially sensitive to NO_x , with low NO_x conditions favoring the production of more water soluble species. As a result, the fraction of dissolved carbon decreases from low to high NO_x conditions. Octane oxidation is first dominated by functionalization routes, next by fragmentation routes, producing highly soluble species in both low NO_x and high NO_x conditions. The fragmentation routes dominate the α -pinene oxidation pathways and lead to highly water soluble species whatever the NO_x conditions are.

Once dissolved, organic species follow complex oxidation mechanisms. This study shows that during cloud events, a large fraction of organic matter could be processed in the aqueous phase and modify both the rates of reaction and the identity of their products. To the best of our knowledge, this process is currently ignored in current atmospheric chemical models dealing with the oxidation of long chain organics. To explore the contribution of these cloud processes, aqueous oxidation mechanisms are needed for the very large set of species expected to be significantly dissolved in the cloud droplets. Protocols are required to generate consistent and comprehensive aqueous oxidation schemes on a systematic basis. This is the object of ongoing studies.

Acknowledgements. This work was funded by the French-German Joint Research Program in Atmospheric Chemistry. The study has been performed in the frame of the “programme PRIMEQUAL” of the French Ministry of Ecology, Sustainable Development and Energy.

Edited by: V. F. McNeill



The publication of this article is financed by CNRS-INSU.

References

- Altieri, K. E., Seitzinger, S. P., Carlton, A. G., Turpin, B. J., Klein, G. C., and Marshall, A. G.: Oligomers formed through in-cloud methylglyoxal reactions: Chemical composition, properties, and mechanisms investigated by ultra-high resolution FT-ICR mass spectrometry, *Atmos. Environ.*, 42, 1476–1490, 2008.
- Atkinson, R. and Arey, J.: Atmospheric degradation of volatile organic compounds, *Chem. Rev.*, 103, 4605–4638, 2003.
- Aumont, B., Madronich, S., Bey, I., and Tyndall, G. S.: Contribution of secondary voc to the composition of aqueous atmospheric particles: a modeling approach, *J. Atmos. Chem.*, 35, 59–75, 2000.
- Aumont, B., Szopa, S., and Madronich, S.: Modelling the evolution of organic carbon during its gas-phase tropospheric oxidation: development of an explicit model based on a self generating approach, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 2497–2517, doi:10.5194/acp-5-2497-2005, 2005.
- Aumont, B., Valorso, R., Mouchel-Vallon, C., Camredon, M., Lee-Taylor, J., and Madronich, S.: Modeling SOA formation from the oxidation of intermediate volatility n -alkanes, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 7577–7589, doi:10.5194/acp-12-7577-2012, 2012.
- Barth, M. C., Sillman, S., Hudman, R., Jacobson, M. Z., Kim, C. H., Monod, A., and Liang, J.: Summary of the cloud chemistry modeling intercomparison: photochemical box model simulation, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 108, 4214, doi:10.1029/2002JD002673, 2003.
- Barsanti, K. C., Smith, J. N., and Pankow, J. F.: Application of the np plus mP modeling approach for simulating secondary organic particulate matter formation from alpha-pinene oxidation, *Atmos. Environ.*, 45, 6812–6819, 2011.
- Bateman, A. P., Nizkorodov, S. A., Laskin, J. and Laskin, A.: Photolytic processing of secondary organic aerosols dissolved in cloud droplets, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, 12199–12212, 2011.
- Brügemann, E., Gnauk, T., Mertes, S., Acker, K., Auel, R., Wieprecht, W., Möller, D., Collett, J. L., Chang, H., Galgon, D., Chemnitz, R., Rüd, C., Junek, R., Wiedensohler, W., and Herrmann, H.: Schmücke hill cap cloud and valley stations aerosol characterisation during FEBUKO (I): Particle size distribution, mass, and main components, *Atmos. Environ.*, 39, 4291–4303, doi:10.1016/j.atmosenv.2005.02.013, 2005.
- Camredon, M., Aumont, B., Lee-Taylor, J., and Madronich, S.: The SOA/VOC/ NO_x system: an explicit model of secondary organic aerosol formation, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 5599–5610, doi:10.5194/acp-7-5599-2007, 2007.
- Carlton, A. G., Turpin, B. I., Altieri, K. E., Seitzinger, S. P., Mathur, R., Roselle, S. J., and Weber, R. J.: CMAQ model performance enhanced when in-cloud secondary organic aerosol is included: comparisons of organic carbon predictions with measurements, *Environ. Sci. Technol.*, 42, 8798–8802, 2008.
- Carlton, A. G., Wiedinmyer, C., and Kroll, J. H.: A review of Secondary Organic Aerosol (SOA) formation from isoprene, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 4987–5005, doi:10.5194/acp-9-4987-2009, 2009.
- Chebbi, A. and Carlier, P.: Carboxylic acids in the troposphere, occurrence, sources, and sinks: A review, *Atmos. Environ.*, 30, 4233–4249, 1996.
- Crahan, K. K., Hegg, D., Covert, D. S., and Jonsson, H.: An exploration of aqueous oxalic acid production in the coastal marine atmosphere, *Atmos. Environ.*, 38, 3757–3764, 2004.

- Davidovits, P., Hu, J. H., Worsnop, D. R., Zahniser, M. S., and Kolb, C. E.: Entry of gas molecules into liquids, *Faraday Discuss.*, 100, 65–81, 1995.
- Davidovits, P., Kolb, C. E., Williams, L. R., Jayne, J. T., and Worsnop, D. R.: Update 1 of: mass accommodation and chemical reactions at gas-liquid interfaces, *Chem. Rev.*, 111, PR76–PR109, 2011.
- Donahue, N. M., Epstein, S. A., Pandis, S. N., and Robinson, A. L.: A two-dimensional volatility basis set: 1. organic-aerosol mixing thermodynamics, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 3303–3318, doi:10.5194/acp-11-3303-2011, 2011.
- Donahue, N. M., Kroll, J. H., Pandis, S. N., and Robinson, A. L.: A two-dimensional volatility basis set – Part 2: Diagnostics of organic-aerosol evolution, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 615–634, doi:10.5194/acp-12-615-2012, 2012.
- El Haddad, I., Yao Liu, Nieto-Gligorovski, L., Michaud, V., Temime-Roussel, B., Quivet, E., Marchand, N., Sellegri, K., and Monod, A.: In-cloud processes of methacrolein under simulated conditions – Part 2: Formation of secondary organic aerosol, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 5107–5117, doi:10.5194/acp-9-5107-2009, 2009.
- Engelhart, G. J., Hildebrandt, L., Kostenidou, E., Mihalopoulos, N., Donahue, N. M., and Pandis, S. N.: Water content of aged aerosol, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 911–920, doi:10.5194/acp-11-911-2011, 2011.
- Ervens, B. and Volkamer, R.: Glyoxal processing by aerosol multiphase chemistry: towards a kinetic modeling framework of secondary organic aerosol formation in aqueous particles, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 8219–8244, doi:10.5194/acp-10-8219-2010, 2010.
- Ervens, B., Carlton, A. G., Turpin, B. J., Altieri, K. E., Kreidenweis, S. M., and Feingold, G.: Secondary organic aerosol yields from cloud-processing of isoprene oxidation products, *Geophys. Res. Lett.*, 35, L02816, doi:10.1029/2007GL031828, 2008.
- Ervens, B., Turpin, B. J., and Weber, R. J.: Secondary organic aerosol formation in cloud droplets and aqueous particles (aqSOA): a review of laboratory, field and model studies, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 11069–11102, doi:10.5194/acp-11-11069-2011, 2011.
- Finlayson-Pitts, B. J. and Pitts, J. N.: *Chemistry of the upper and lower atmosphere*, Academic Press, San Diego, 2000.
- Fu, T.-M., Jacob, D. J., Wittrock, F., Burrows, J. P., Vrekoussis, M., and Henze, D. K.: Global budgets of atmospheric glyoxal and methylglyoxal, and implications for formation of secondary organic aerosols, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 113, D15303, doi:10.1029/2007JD009505, 2008.
- Fu, T., Jacob, D. J., and Heald, C. L.: Aqueous-phase reactive uptake of dicarbonyls as a source of organic aerosol over eastern north america, *Atmos. Environ.*, 43, 1814–1822, 2009.
- Hallquist, M., Wenger, J. C., Baltensperger, U., Rudich, Y., Simpson, D., Claeys, M., Dommen, J., Donahue, N. M., George, C., Goldstein, A. H., Hamilton, J. F., Herrmann, H., Hoffmann, T., Iinuma, Y., Jang, M., Jenkin, M. E., Jimenez, J. L., Kiendler-Scharr, A., Maenhaut, W., McFiggans, G., Mentel, Th. F., Monod, A., Prévôt, A. S. H., Seinfeld, J. H., Surratt, J. D., Szmigielski, R., and Wildt, J.: The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 5155–5236, doi:10.5194/acp-9-5155-2009, 2009.
- Herrmann, H.: Kinetics of aqueous phase reactions relevant for atmospheric chemistry, *Chem. Rev.*, 103, 4691–4716, 2003.
- Herrmann, H., Wolke, R., Müller, K., Brüggemann, E., Gnauk, T., Barzaghi, P., Mertes, S., Lehmann, K., Massling, A., Birmili, W., Wiedensohler, A., Wierprecht, W., Acker, K., Jaeschke, W., Kramberger, H., Svrčina, B., Bachmann, K., Collett, J. L., Galgon, D., Schwirn, K., Nowak, A., van Pinxteren, D., Plewka, A., Chemnitz, R., Rud, C., Hofmann, D., Tilgner, A., Diehl, K., Heinold, B., Hinneburg, D., Knoth, O., Sehl, A. M., Simmel, M., Würzler, S., Majdik, Z., Mauersberger, G., and Müller, F.: Febuko and modmep: field measurements and modelling of aerosol and cloud multiphase processes, *Atmos. Environ.*, 39, 4169–4183, 2005.
- Ip, H. S. S., Huang, X. H. H., and Yu, J. Z.: Effective Henry's law constants of glyoxal, glyoxylic acid, and glycolic acid, *Geophys. Res. Lett.*, 36, 1–5, doi:10.1029/2008GL036212, 2009.
- Ivanov, A. V., Trakhtenberg, S., Bertram, A. K., Gershenson, Y. M., and Molina, M. J.: OH, HO₂, and Ozone Gaseous Diffusion Coefficients, *J. Phys. Chem. A*, 111, 1632–1637, 2007.
- Jacob, D. J.: Chemistry of OH in remote clouds and its role in the production of formic-acid and peroxymonosulfate, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 91, 9807–9826, 1986.
- Jimenez, J. L., Canagaratna, M. R., Donahue, N. M., Prevot, A. S. H., Zhang, Q., Kroll, J. H., DeCarlo, P. F., Allan, J. D., Coe, H., Ng, N. L., Aiken, A. C., Docherty, K. S., Ulbrich, I. M., Grieshop, A. P., Robinson, A. L., Duplissy, J., Smith, J. D., Wilson, K. R., Lanz, V. A., Hueglin, C., Sun, Y. L., Tian, J., Laaksonen, A., Raatikainen, T., Rautiainen, J., Vaattovaara, P., Ehn, M., Kulmala, M., Tomlinson, J. M., Collins, D. R., Cubison, M. J., Dunlea, E. J., Huffman, J. A., Onasch, T. B., Alfarra, M. R., Williams, P. I., Bower, K., Kondo, Y., Schneider, J., Drewnick, F., Borrmann, S., Weimer, S., Demerjian, K., Salcedo, D., Cottrell, L., Griffin, R., Takami, A., Miyoshi, T., Hatakeyama, S., Shimono, A., Sun, J. Y., Zhang, Y. M., Dzepina, K., Kimmel, J. R., Sueper, D., Jayne, J. T., Herndon, S. C., Trimborn, A. M., Williams, L. R., Wood, E. C., Middlebrook, A. M., Kolb, C. E., Baltensperger, U., and Worsnop, D. R.: Evolution of organic aerosols in the atmosphere, *Science*, 326, 1525–1529, 2009.
- Kreidenweis, S. M., Walcek, C. J., Feingold, G., Gong, W. M., Jacobson, M. Z., Kim, C. H., Liu, X. H., Penner, J. E., Nenes, A., and Seinfeld, J. H.: Modification of aerosol mass and size distribution due to aqueous-phase SO₂ oxidation in clouds: comparisons of several models, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 108, 4213, doi:10.1029/2002JD002697, 2003.
- Kroll, J. H., Donahue, N. M., Jimenez, J. L., Kessler, S. H., Canagaratna, M. R., Wilson, K. R., Altieri, K. E., Mazzoleni, L. R., Wozniak, A. S., Bluhm, H., Mysak, E. R., Smith, J. D., Kolb, C. E., and Worsnop, D. R.: Carbon oxidation state as a metric for describing the chemistry of atmospheric organic aerosol, *Nature Chem.*, 3, 133–139, 2011.
- Kühne, R., Ebert, R. U., and Schuurmann, G.: Prediction of the temperature dependency of Henry's law constant from chemical structure, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 6705–6711, 2005.
- Lee, A. K. Y., Herckes, P., Leaitch, W. R., Macdonald, A. M., and Abbatt, J. P. D.: Aqueous OH oxidation of ambient organic aerosol and cloud water organics: formation of highly oxidized products, *Geophys. Res. Lett.*, 38, L11805, doi:10.1029/2011GL047439, 2011.

- Lee, A. K. Y., Hayden, K. L., Herckes, P., Leaitch, W. R., Ligio, J., Macdonald, A. M., and Abbatt, J. P. D.: Characterization of aerosol and cloud water at a mountain site during WACS 2010: secondary organic aerosol formation through oxidative cloud processing, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 7103–7116, doi:10.5194/acp-12-7103-2012, 2012.
- Lelieveld, J. and Crutzen, P. J.: The role of clouds in tropospheric photochemistry, *J. Atmos. Chem.*, 12, 229–267, 1991.
- Leriche, M., Voisin, D., Chaumerliac, N., Monod, A., and Aumont, B.: A model for tropospheric multiphase chemistry: application to one cloudy event during the cime experiment, *Atmos. Environ.*, 34, 5015–5036, 2000.
- Lim, H., Carlton, A. G., and Turpin, B. J.: Isoprene forms secondary organic aerosol through cloud processing: model simulations, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 4441–4446, 2005.
- Lim, Y. B., Tan, Y., Perri, M. J., Seitzinger, S. P., and Turpin, B. J.: Aqueous chemistry and its role in secondary organic aerosol (SOA) formation, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 10521–10539, doi:10.5194/acp-10-10521-2010, 2010.
- Madronich, S. and Flocke, S. J.: Theoretical estimation of biologically effective uv radiation at the Earth's surface, in: *Solar Ultraviolet Radiation – Modelling, Measurement and Effects*, edited by: Zerefos, C., Springer-Verlag, Berlin, 23–48, 1997.
- Matsunaga, S. N., Guenther, A. B., Izawa, Y., Wiedinmyer, C., Greenberg, J. P., and Kawamura, K.: Importance of wet precipitation as a removal and transport process for atmospheric water soluble carbonyls, *Atmos. Environ.*, 41, 790–796, doi:10.1016/j.atmosenv.2006.08.054, 2007.
- Mazzoleni, L. R., Ehrmann, B. M., Shen, X. H., Marchall, A. G., and Collett, J. L.: Water-soluble atmospheric organic matter in fog: exact masses and chemical formula identification by ultrahigh-resolution fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry, *Environ. Sci. Technol.*, 44, 3690–3697, 2010.
- McNeill, V. F., Woo, J. L., Kim, D. D., Schwier, A. N., Wannell, N. J., Sumner, A. J., and Barakat, J. M.: Aqueous-phase secondary organic aerosol and organosulfate formation in atmospheric aerosols: a modeling study, *Environ. Sci. Technol.*, 46, 8075–8081, doi:10.1021/es3002986, 2012.
- Monod, A. and Carlier, P.: Impact of clouds on the tropospheric ozone budget: direct effect of multiphase photochemistry of soluble organic compounds, *Atmos. Environ.*, 33, 4431–4446, 1999.
- Myriokefalitakis, S., Tsigaridis, K., Mihalopoulos, N., Sciare, J., Nenes, A., Kawamura, K., Segers, A., and Kanakidou, M.: In-cloud oxalate formation in the global troposphere: a 3-D modeling study, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 5761–5782, doi:10.5194/acp-11-5761-2011, 2011.
- Nathanson, G. M., Davidovits, P., Worsnop, D. R., and Kolb, C. E.: Dynamics and kinetics at the gas-liquid interface, *J. Phys. Chem.*, 100, 13007–13020, 1996.
- Nguyen, T. B., Roach, P. J., Laskin, J., Laskin, A., and Nizkorodov, S. A.: Effect of humidity on the composition of isoprene photooxidation secondary organic aerosol, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 6931–6944, doi:10.5194/acp-11-6931-2011, 2011.
- Pankow, J. F. and Barsanti, K. C.: The carbon number-polarity grid: a means to manage the 25 complexity of the mix of organic compounds when modeling atmospheric organic particulate matter, *Atmos. Environ.*, 43, 2829–2835, 2009.
- Paulot, F., Crounse, J. D., Kjaergaard, H. G., Kroll, J. H., Seinfeld, J. H., and Wennberg, P. O.: Isoprene photooxidation: new insights into the production of acids and organic nitrates, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 1479–1501, doi:10.5194/acp-9-1479-2009, 2009a.
- Paulot, F., Crounse, J. D., Kjaergaard, H. G., Kurten, A., St Clair, J. M., Seinfeld, J. H., and Wennberg, P. O.: Unexpected Epoxide Formation in the Gas-Phase Photooxidation of Isoprene, *Science*, 325, 730–733, 2009b.
- Perrin, D. D., Dempsey, B., and Serjeant, E. P.: pK_a prediction for organic acids and bases, Chapman And Hall, 1981.
- Poulain, L., Katrib, Y., Isikli, E., Liu, Y., Wortham, H., Mirabel, P., Le Calve, S., and Monod, A.: In-cloud multiphase behaviour of acetone in the troposphere: Gas uptake, Henry's law equilibrium and aqueous phase photooxidation, *Chemosphere*, 81, 312–320, 2010.
- Raventos-Duran, T., Camredon, M., Valorso, R., Mouchel-Vallon, C., and Aumont, B.: Structure-activity relationships to estimate the effective Henry's law constants of organics of atmospheric interest, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 7643–7654, doi:10.5194/acp-10-7643-2010, 2010.
- Sander, S. P., Abbatt, J., Barker, J. R., Burkholder, J. B., Friedl, R. R., Golden, D. M., Huie, R. E., Kolb, C. E., Kurylo, M. J., Moortgat, G. K., Orkin, V. L., and Wine, P. H.: Chemical kinetics and photochemical data for use in atmospheric studies, evaluation no. 17, JPL Publication 10-6, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, California, <http://jpldataeval.jpl.nasa.gov>, 2011.
- Schwartz, S. E.: Mass-transport considerations pertinent to aqueous phase reactions of gases in liquid-water clouds, *NATO ASI Series, G6*, 415–471, 1986.
- Schwarzenbach, R. P., Gschwend, P. M., and Imboden, D. M.: Equilibrium partitioning between gaseous, liquid, and solid phases, in: *Environmental Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 55–458, 2005.
- Seinfeld, J. H. and Pandis, S. N.: Atmospheric chemistry and physics, from air pollution to climate change, John Wiley & Sons, 2006.
- Sorooshian, A., Ng, N. L., Chan, A. W. H., Feingold, G., Flagan, R. C., and Seinfeld, J. H.: Particulate organic acids and overall water-soluble aerosol composition measurements from the 2006 gulf of mexico atmospheric composition and climate study (GOMACCS), *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 112, D13201, doi:10.1029/2007JD008537, 2007.
- Surratt, J. D., Chan, A. W. H., Eddingsaas, N. C., Chan, M. N., Loza, C. L., Kwan, A. J., Hersey, S. P., Flagan, R. C., Wennberg, P. O., and Seinfeld, J. H.: Reactive intermediates revealed in secondary organic aerosol formation from isoprene, *P. Natl. Acad. Sci.*, 107, 6640–6645, 2010.
- Tan, Y., Perri, M. J., Seitzinger, S. P., and Turpin, B. J.: Effects of precursor concentration and acidic sulfate in aqueous glyoxal-OH radical oxidation and implications for secondary organic aerosol, *Environ. Sci. Technol.*, 43, 8105–8112, doi:10.1021/es901742f, 2009.
- Tan, Y., Carlton, A. G., Seitzinger, S. P., and Turpin, B. J.: SOA from methylglyoxal in clouds and wet aerosols: Measurement and prediction of key products, *Atmos. Environ.*, 44, 5218–5226, 2010.
- Tilgner, A. and Herrmann, H.: Radical-driven carbonyl-to-acid conversion and acid degradation in tropospheric aqueous systems studied by capram, *Atmos. Environ.*, 44, 5415–5422, 2010.
- van Pinxteren, D., Plewka, A., Hofmann, D., Muller, K., Kramberger, H., Svrčina, B., Bachmann, K., Jaeschke, W., Mertes,

- S., Collett, J. L., and Herrmann, H.: Schmucke hill cap cloud and valley stations aerosol characterization during febuko (ii): organic compounds, *Atmos. Environ.*, 39, 4305–4320, 2005.
- Valorso, R., Aumont, B., Camredon, M., Raventos-Duran, T., Mouchel-Vallon, C., Ng, N. L., Seinfeld, J. H., Lee-Taylor, J., and Madronich, S.: Explicit modelling of SOA formation from α -pinene photooxidation: sensitivity to vapour pressure estimation, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 6895–6910, doi:10.5194/acp-11-6895-2011, 2011.
- Volkamer, R., Ziemann, P. J., and Molina, M. J.: Secondary Organic Aerosol Formation from Acetylene (C_2H_2): seed effect on SOA yields due to organic photochemistry in the aerosol aqueous phase, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 1907–1928, doi:10.5194/acp-9-1907-2009, 2009.
- Warneck, P.: Multi-phase chemistry of C_2 and C_3 organic compounds in the marine atmosphere, *J. Atmos. Chem.*, 51, 119–159, 2005.
- Zhou, Y., Zhang, H., Parikh, H. M., Chen, E. H., Rattanavaraha, W., Rosen, E. P., Wang, W., and Kamens, R. M.: Secondary organic aerosol formation from xylenes and mixtures of toluene and xylenes in an atmospheric urban hydrocarbon mixture: water and particle seed effects (ii), *Atmos. Environ.*, 45, 3882–3890, 2011.

4. Conclusion

Pour connaître la fraction soluble du carbone secondaire, des schémas chimiques explicites ont été générés à l'aide de GECKO-A pour trois espèces d'intérêt atmosphérique : l'isoprène, l'octane et l' α -pinène. Le partitionnement des composés formés a été décrit à l'aide d'un module de transfert de masse reposant sur le formalisme de Schwartz (Schwartz (1986)). En plus de représenter les équilibres de Henry de toutes les espèces solubles, ce module traite également les hydratations et équilibres acides-bases. Le très faible nombre de données disponibles dans la littérature comparé à la multitude d'espèces générées demande d'estimer les données thermodynamiques et cinétiques nécessaires de manière empirique. Ainsi, une relation structure-propriété (GROMHE) a par exemple été développée au LISA pour estimer les constantes de Henry et les constantes d'hydratation.

À l'aide des mécanismes générés et d'un modèle de boîte, nous avons mené des simulations exploratoires pour des contenus en eau liquide représentatifs de l'aérosol déliquescent et de nuages, ainsi que pour des conditions variables de NO_x. Les simulations idéalisées présentées dans l'article montrent que 50 % (isoprène) à 70 % (octane) des atomes de carbone se trouvent en phase aqueuse après l'oxydation complète du précurseur dans des conditions de faibles NO_x (0,1 ppb). À fort NO_x (1 ppb), cette proportion chute à 5 % pour l'isoprène, mais elle reste cependant élevée pour l' α -pinène et l'octane (40 % et 60 % respectivement). En faisant varier la concentration de NO_x, la spéciation des espèces organiques est modifiée, ce qui joue un rôle majeur dans leur solubilité. Ainsi, la distribution entre les phases est déterminée à la fois par les paramètres physiques (principalement le contenu en eau liquide) et par le régime chimique. Les trajectoires de la matière organique ont été également étudiées dans un nouvel espace 2D défini par la solubilité et le degré d'oxydation moyen. L'oxydation de l'isoprène est dominée par les voies de fragmentation. La distribution en solubilité des produits d'oxydation de l'isoprène semblent particulièrement sensibles aux conditions de NO_x, de faibles concentrations en NO_x favorisant la production d'espèces plus hydrosolubles. La fonctionnalisation domine d'abord l'oxydation de l'octane, puis laisse place à la

fragmentation, ceux qui conduit à produire des espèces fortement solubles en bas et fort NOx. De la même manière, quelques soient les conditions de NOx, l'oxydation de l' α -pinène forme des espèces fortement solubles alors que la fragmentation est dominante.

Une fois dissoutes, les espèces organiques sont oxydées suivant des mécanismes complexes. Nos simulations montrent qu'une fraction substantielle de la matière organique pourrait être oxydée en phase aqueuse. Pour des composés organiques à longue chaîne, cette oxydation aqueuse est ignorée dans les modèles actuels de chimie atmosphérique. Pour explorer la contribution des processus aqueux, il faut écrire les mécanismes d'oxydation pour le très grand nombre d'espèces dissoutes, ce qui fait l'objet du chapitre suivant.

- Chapitre IV -

Oxydation aqueuse des composés organiques

Le chapitre précédent a montré que la fraction soluble du carbone organique secondaire est substantielle. Une fois leur dissolution décrite, il faut décrire l'évolution de ces composés organiques en phase aqueuse. Avant toute chose, il faut connaître les mécanismes qui régissent les concentrations des oxydants dissous. Pour cela, nous nous appuyerons sur les schémas chimiques déjà existants. Il n'existe néanmoins pas de mécanisme chimique qui décrive l'oxydation aqueuse des composés dissous à longue chaîne ($C_{>5}$). Nous avons montré dans le chapitre précédent la très grande variété des espèces dissoutes. Il est impossible d'écrire manuellement un schéma d'oxydation aqueux explicite pour chacune de ces espèces. De même que pour la phase gazeuse, les mécanismes d'oxydation aqueuse devront donc être écrits de manière automatique, en étendant le générateur de schémas chimiques GECKO-A. La génération de schémas chimiques repose sur un ensemble de règles définies dans un protocole qui détermine les produits formés et la façon d'estimer les constantes thermodynamiques et cinétiques. Ce protocole d'oxydation systématique sera défini en s'appuyant sur les données disponibles dans la littérature.

1. Traitement de la chimie inorganique et des C₁

La matière organique dissoute est soumise à l'oxydation en phase aqueuse selon les mécanismes décrits dans la partie II-5 (p. 49). Afin d'oxyder les composés organiques dissous, il faut d'abord écrire le mécanisme réactionnel des oxydants (OH et NO₃ principalement). Leurs concentrations sont contrôlées par les réactions des composés inorganiques (par exemple H₂O₂ et Fe).

Nous avons utilisé dans ce travail le schéma inorganique CAPRAM (Herrmann *et al.* (2005a)). Régulièrement remis à jour, ce mécanisme comprend les données expérimentales les plus récentes. De plus il présente l'intérêt d'être capable de représenter la chimie inorganique aqueuse pour des environnements variés. Le tableau IV.1 indique quels sont les types d'espèces traitées dans le module inorganique de CAPRAM et le nombre de réactions dans lesquelles elles interviennent. Le mécanisme est décrit dans Herrmann *et al.* (2000) et Ervens *et al.* (2003a) et n'est pas détaillé ici. L'intégralité du mécanisme est disponible sur le site web de CAPRAM : <http://projects.tropos.de/capram>. Il a été adapté pour être intégré comme une entrée de GECKO-A. Ainsi, tous les schémas multiphasiques générés disposent du même schéma inorganique détaillé.

La chimie des C₁ est également relativement bien connue. Elle consiste essentiellement en l'oxydation du formaldéhyde et du méthanol en acide formique. Comme CAPRAM propose également un schéma d'oxydation détaillé pour les composés organiques à chaîne courte (C_{<5}), nous avons intégré l'évolution des C₁ aux réactions fixées dans le générateur.

	Espèces	Réactions
HOx/TMI	29	58
Azote	10	32
Soufre	20	59
Brome	10	17
Chlore	10	16
Carbonates	5	21

Photolyse	–	12
Équilibres	–	89
C ₁ organiques	22	52

Tableau IV.1.: Nombre d'espèces et de réactions en phase aqueuse intégrés dans le module inorganique de CAPRAM 3.0i. D'après Tilgner (2008).

2. Construction d'un protocole d'oxydation aqueuse des composés organiques

L'écriture automatique du schéma chimique aqueux suppose de mettre au point un protocole d'oxydation systématique. Ce protocole permet d'identifier les réactions qui affectent chaque type de molécule. La construction du protocole nécessite de renseigner :

- (i) les critères qui déterminent le choix des différentes voies d'oxydation. Les voies d'oxydation à suivre pour un composé organique donné sont déterminées par ce qui est connu de la chimie des COV dissous (voir II-5.2, p. 54). Elles permettent également d'identifier les produits formés.
- (ii) la façon dont sont attribuées les constantes de réaction. Si les constantes de réactions sont connues, elles sont prises dans la littérature. Si elles sont inconnues, il faut indiquer comment les estimer. L'importance de ces estimations est double : elles permettent de connaître d'abord la cinétique de dégradation du composé étudié, mais également de trouver les rapports de branchement entre les différentes voies possibles ; l'accès à ces rapports de branchement est le plus critique car ils déterminent la fonctionnalisation ou la fragmentation des composés organiques, en particulier pour les radicaux alcoyles.

L'écriture des réactions concernant un composé dissous est gouvernée par ce protocole. En premier lieu, la nature de ce composé décide du chemin à suivre, deux cas de figures pouvant se présenter : l'espèce peut-être stable ou radicalaire.

2.1. Espèces stables

Lorsque l'espèce testée est stable, elle subit plusieurs types de réactions. Tout d'abord, il est possible qu'elle soit soumise à des équilibres d'hydratation ou de dissociation : ce cas de figure a été traité plus haut, dans la partie consacrée au transfert de masse (III-2.2, p. 82). Ensuite, si elle comporte un atome d'hydrogène ou une double liaison, elle peut principalement réagir avec les radicaux OH et NO₃. Tilgner (2008) a par ailleurs montré à l'aide du modèle CAPRAM que pour la majorité des espèces organiques simulées, le flux d'oxydation moyen par OH domine largement le flux d'oxydation par NO₃ d'un facteur 10 à 1000, même si, comme en phase gazeuse, les radicaux NO₃ peuvent dominer la nuit.

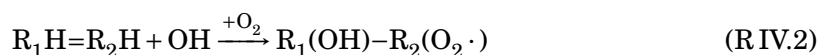
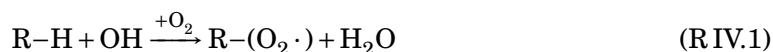
Les réactions avec OH sont les mieux documentées (Herrmann *et al.* (2010)) et elles ont fait l'objet de plusieurs études visant à estimer de manière empirique la réactivité des COV dissous vis à vis de OH (Dutot *et al.* (2003); Monod *et al.* (2005); Monod et Doussin (2008); Minakata *et al.* (2009)). A l'opposé, en l'état actuel des connaissances (voir par exemple Herrmann *et al.* (2010)), la littérature ne recense que des corrélations peu convaincantes lorsqu'il s'agit d'estimer la réactivité aqueuse avec NO₃. Pour ces raisons, le protocole d'oxydation aqueuse a été limité en premier lieu à l'écriture des réactions avec OH. Il faudra néanmoins garder à l'esprit cette limitation du modèle et orienter les travaux futurs vers une intégration des réactions d'oxydation par NO₃.

2.1.1. Réaction COV + OH en phase aqueuse

■ Principes généraux

La présence d'une liaison C-H induit une réaction d'arrachement de l'atome d'hydrogène par OH pour former un radical alkyle (RIV.1). Si la molécule porte une double liaison,

l'addition de OH aboutit à la production d'un hydroxy-alkyle (R IV.2). En supposant que l'addition de O₂ sur l'alkyle formé est instantanée, le radical peroxy peut être considéré comme formé en une seule étape :



En toute rigueur, cette hypothèse n'est valide que si l'oxygène est disponible en grande quantité pour être additionné immédiatement sur l'alkyle. Elle ne pose pas de problème en phase gazeuse. Dans une phase aqueuse nuageuse, l'oxygène est à l'équilibre de Henry. Un calcul simple montre qu'à l'équilibre, la concentration aqueuse en oxygène s'élève à $[\text{O}_2] \approx 270 \mu\text{M}$. Les COV les plus abondants ont été mesurés dans des quantités de l'ordre de quelques centièmes (acide glutarique) à quelques dizaines (acide formique) de μM (voir par exemple van Pinxteren *et al.* (2005)). Dans ces conditions, il est possible de supposer un excès d'oxygène dans la phase aqueuse nuageuse. Cependant, la question de la disponibilité de O₂ est plus délicate lorsqu'elle concerne un aérosol déliquescent. Les composés organiques sont plus concentrés dans un aérosol déliquescent que dans l'eau nuageuse ; la quantité d'oxygène pourrait alors être un facteur limitant dans l'oxydation par OH. Les expériences d'oxydation en phase aqueuse d'AOS issus de l'oxydation de la méthylvinylcétone menées par Renard *et al.* (2013) suggèrent que l'addition d'oxygène pourrait alors entrer en compétition avec la recombinaison des alkyles qui mène à la production d'oligomères. À notre connaissance, il n'existe pas d'étude dans la littérature ayant spécifiquement évalué la quantité d'O₂ disponible. En ce qui concerne ce travail, la formation d'oligomères et autres espèces de poids moléculaire élevé n'est pas traitée. O₂ sera considéré comme non limitant dans tous les cas.

2.1.2. Estimation des constantes de réaction avec OH : ce qui est disponible

Nous avons recensé dans la littérature les constantes de réaction avec OH pour 321 hydrocarbures d'intérêt atmosphérique. Ces constantes ont été intégrées dans GECKO-A et sont utilisées en priorité. Il est donc nécessaire d'estimer les constantes de réaction pour la majorité des composés qui seront générés par GECKO-A. Différentes techniques d'estimation de ces constantes ont été publiées dans la littérature ; elles sont décrites ci-dessous.

■ Corrélation entre constantes en phase aqueuse et constantes en phase gazeuse

Une méthode utilisée pour estimer les constantes de réactions en phase aqueuse consiste à rechercher une corrélation entre la réactivité aqueuse et la réactivité gazeuse. Par exemple, Monod *et al.* (2005) propose une relation linéaire entre les logarithmes des deux constantes pour les alcanes :

$$\log(k_{OH,aq}(298K)) = 0,57(\pm 0,02) \times \log(k_{OH,g}(298K)) + 16,2(\pm 0,3) \quad (IV.1)$$

$k_{OH,aq}$ [$M^{-1} s^{-1}$] est la constante de réaction du composé en phase aqueuse et $k_{OH,g}$ [$molec^{-1} cm^3 s^{-1}$] est sa constante de réaction en phase gazeuse. Cette relation est construite avec 23 espèces et obtient un coefficient de détermination $r = 0,98$. Sur la base de 143 COV oxygénés, Monod *et al.* (2005) proposent la relation suivante pour les composés oxygénés :

$$\log(k_{OH,aq}(298K)) = 0,71(\pm 0,03) \times \log(k_{OH,g}(298K)) + 17,3(\pm 0,4) \quad (IV.2)$$

Le coefficient de détermination chute à $r = 0,86$. La méthode est relativement performante mais elle est naturellement limitée aux données disponibles pour la phase gazeuse. L'absence de corrélation pour les énergies d'activation empêche également d'extrapoler les constantes obtenues à d'autres températures que 298 K. Même si la réactivité des composés oxygénés dans les deux phases procède d'un arrachement d'hydrogène, les étapes

intermédiaires sont certainement différentes d'un milieu à l'autre. Par exemple, dans l'eau se forment des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et les fonctions oxygénées, qui pourraient inhiber la réactivité de OH près de ces fonctions. Il est plus difficile de faire un lien entre réactivité gazeuse et réactivité aqueuse pour des molécules plus complexes que des alcanes. Cette méthode de prédiction des constantes de réaction est donc inadaptée pour les molécules fonctionnalisées et n'a jamais été utilisée dans un modèle, à notre connaissance.

■ Corrélations d'Evans-Polanyi

Ervens *et al.* (2003b) propose une méthode qui consiste à estimer les constantes de réaction à l'aide de corrélations dites d'Evans-Polanyi. L'idée est de chercher une relation entre la constante cinétique et l'énergie de dissociation (BDE, bond dissociation energy) de l'atome d'hydrogène le plus faiblement lié à la molécule. La première hypothèse est que l'arrachement de l'atome d'hydrogène le plus faiblement lié est la réaction prépondérante. Il est ainsi nécessaire d'estimer la BDE de l'atome d'hydrogène, le plus souvent à l'aide de la méthode incrémentale de Benson (Benson (1976)). Benson divise la molécule en fragments et attribue à chacun des fragments une contribution à l'énergie de liaison de l'atome d'hydrogène. La BDE obtenue est toutefois une propriété de la molécule en phase gazeuse.

Plusieurs travaux ont corrélié la BDE gazeuse à des constantes de réaction d'hydrocarbures avec des radicaux en phase aqueuse. Herrmann (2003) et Ervens *et al.* (2003b) trouvent une relation linéaire entre la BDE et le logarithme de la constante de réaction avec OH. Herrmann *et al.* (1994) et Hoffmann *et al.* (2009) font de même avec NO₃. Les corrélations d'Evans-Polanyi ne peuvent cependant être appliquées que pour des réactions impliquant l'arrachement d'un atome d'hydrogène. Malgré tout, elles permettent d'estimer les constantes de réaction des composés organiques avec n'importe quel oxydant en prenant en compte la dépendance en température, les énergies d'activation pouvant également être corrélées à la BDE (voir Herrmann (2003)). Cependant ces estimations fonctionnent au mieux lorsqu'elles sont construites séparément pour chaque type de molécule. Ceci réduit

mécaniquement le nombre d'espèces utilisées pour chaque relation, et donc la portée des extrapolations effectuées ensuite. De plus cette méthode n'a pas été évaluée pour des molécules multifonctionnelles. Des tests effectués à l'IFT montrent qu'il est très difficile de lier BDE et constantes cinétiques lorsque qu'une espèce porte plus d'une fonction (P. Bräuer, comm. pers.).

■ Contributions de groupes : fonctionnement général

Une des techniques d'estimation les plus utilisées est la méthode des contributions de groupe. Elle part de l'hypothèse que chaque groupement fonctionnel ou propriété d'une molécule a une contribution (positive ou négative) à sa réactivité totale. Une méthode de contribution de groupe est dite linéaire lorsque la constante de réaction globale est la somme de chacune des contributions individuelles. Elle devient non-linéaire lorsque la relation entre contributions et constante cinétique n'est plus simplement additive.

Pour mettre au point cette relation, le point de départ est toujours la donnée expérimentale. À partir d'une base de données expérimentales, la première étape consiste à identifier quelles sont les propriétés d'une molécule qui semblent déterminer sa réactivité. À chacune de ces propriétés est associé un descripteur numérique. La valeur d'un descripteur quantifie la contribution de la propriété décrite à la constante cinétique. L'étape suivante est le calcul de la constante estimée en fonction des descripteurs pour les espèces de la base de données : pour des valeurs données des descripteurs, chacune de ces espèces dispose alors d'une constante de réaction expérimentale et d'une constante de réactions estimée.

Des méthodes d'optimisation numérique permettent ensuite de trouver les valeurs des contributions de groupe qui minimisent l'écart entre valeurs estimées et valeurs expérimentales. Cette minimisation est effectuée à l'aide de méthodes statistiques de régression multiples linéaires ou non-linéaires. Une validation sur un lot de données qui n'a pas servi à l'optimisation caractérise enfin les capacités d'extrapolation de la méthode. Un mauvais score de validation suppose que les descripteurs ont été mal choisis et qu'il faut en identifier d'autres. Des tests statistiques (de type *p-value*) permettent aussi d'identifier les descrip-

teurs qui ne sont pas statistiquement significatifs pour les modifier ou les enlever. Il faut ensuite recommencer la procédure jusqu'à obtenir un résultat satisfaisant.

La pertinence d'une méthode d'estimation par contributions de groupes réside dans sa capacité à extrapoler la méthode à des espèces inconnues. Lors du développement d'une telle SAR, la tentation est grande de multiplier le nombre de descripteurs pour s'approcher au mieux des valeurs expérimentales. Évidemment, l'ajout de descripteurs ne peut qu'améliorer l'optimisation. Cependant, cela a pour effet de réduire la capacité prédictive de la méthode. Pousser cette idée à l'extrême revient à donner un descripteur par molécule : la régression est parfaite, mais la capacité prédictive de la méthode est nulle. Quand il y a trop de descripteurs, la méthode est "surentraînée", c'est à dire que l'information portée par les descripteurs n'a plus de portée générale, elle est trop spécifique aux molécules qui ont servi à élaborer la méthode. Pour éviter ce problème, la convention usuelle (déterminée empiriquement) est d'utiliser dix fois moins de descripteurs que d'espèces dans la base de données.

Les méthodes mathématiques utilisées sont très bien caractérisées et, utilisées avec précaution, elles ne posent aucun problème majeur. La difficulté d'un travail de ce type réside dans la détermination de l'ensemble de descripteurs qui permet de prédire correctement une constante cinétique. Cette partie de l'élaboration d'une SAR est purement empirique et suppose de bien connaître les phénomènes élémentaires qui régissent la réaction étudiée. En tenant compte de la contrainte sur le nombre de descripteurs, la tâche peut devenir impossible à accomplir si la base de données est trop petite. Le développement de méthode de contributions de groupes n'est donc possible que pour des types de réactions relativement bien documentés.

■ Contributions de groupes non-linéaires

Fondée sur le principe de la méthode d'Atkinson pour estimer les constantes de réaction des COV avec OH en phase gazeuse (Kwok et Atkinson (1995); Atkinson (1987)), les SAR de Monod *et al.* (2005), Monod et Doussin (2008) et Minakata *et al.* (2009) estiment les

constantes de réaction avec OH pour les composés organiques dissous. Pour chaque atome d'hydrogène labile, ces méthodes associent une constante de réaction partielle, pondérée par des facteurs dépendant des groupements fonctionnels voisins. Ces facteurs de pondération étant eux-mêmes des descripteurs à optimiser, ces méthodes sont non-linéaires. La constante de réaction globale est la somme des constantes de réactions partielles pondérées. Ainsi Monod *et al.* (2005) prend en compte les fonctions portées jusqu'aux voisins en α de l'atome d'hydrogène considéré, pour estimer le taux de réaction avec OH k_{OH} de la façon suivante :

$$k_{OH} = \sum_i^n (k(i) \times \prod F(\text{groupes} - \alpha)) \quad (\text{IV.3})$$

n est le nombre de sites réactifs portés par la molécule. $F(\text{groupes} - \alpha)$ est le facteur de pondération associé au(x) groupe(s) fonctionnel(s) en α du groupement portant le site réactif i . La méthode de Monod *et al.* (2005) comprend quatre constantes d'arrachement, une pour chaque type d'atome de carbone (primaire, secondaire ou tertiaire) et une pour les groupements hydroxyles. Les dix facteurs de pondération traduisent l'influence des groupements non fonctionnalisés (CH_3 , CH_2 , CH), des hydroxyles, carbonyles, éthers et acides carboxyliques. Ces constantes d'arrachement et facteurs de substitution ne sont pas optimisés pour toute la base de données. Monod *et al.* (2005) choisissent de construire un système de quatorze équations à quatorze inconnues à partir de quatorze espèces dont la constante est connue. Les constantes d'arrachement et les facteurs de substitution sont les solutions de ce système. 128 données servent à évaluer les performances de la SAR. 84% d'entre elles sont estimées à un facteur cinq près. Cette méthode a pour principal inconvénient de ne prendre en compte que les espèces aliphatiques acycliques non azotées.

La méthode de Monod et Doussin (2008) est le prolongement de celle de Monod *et al.* (2005). Elle est d'abord restreinte aux alcanes, alcools et acides. Cette méthode a pour particularité d'inclure l'effet des groupements fonctionnels situés en β de l'hydrogène arraché. Le taux

de réaction avec OH devient alors :

$$k_{OH} = \sum_i^n [k(i) \times \prod F(\text{groupes} - \alpha) \times \prod G(\text{groupes} - \beta)] \quad (\text{IV.4})$$

$G(\text{groupes} - \beta)$ est le facteur de pondération associé à un groupe fonctionnel situé en β . Pour les sept fonctions organiques incluses dans la méthode, Monod et Doussin (2008) ont donc estimé un facteur de substitution en α et un facteur de substitution en β . Quatre modificateurs sont également introduits pour traduire l'effet des cycles (de 4 à 7 atomes de carbones). 174 données mesurées ont servi à optimiser quatre constantes d'arrachement et 18 facteurs de substitution, en minimisant la somme des erreurs quadratiques normalisées entre valeurs expérimentales et mesurées. Doussin et Monod (2013) étendent la SAR aux composés carbonylés et leurs versions hydratées. Les facteurs de Monod et Doussin (2008) restent inchangés, auxquels sont ajoutés la constante d'arrachement de l'hydrogène terminal d'un aldéhyde et les facteurs de substitutions en α et β pour les carbonyles et les gem-diols.

Minakata *et al.* (2009) ont développé une SAR du même type. Des facteurs de substitution décrivent l'influence des groupements fonctionnels en α . Toutes les fonctions d'intérêt atmosphérique sont prises en compte, à l'exception de la fonction nitrile ($R-NO_2$). Cette méthode a été construite pour également estimer les réactions d'addition sur les doubles liaisons et les cycles aromatiques. Cette exhaustivité a l'avantage de permettre d'étendre la taille de la base de données à des espèces qui ne peuvent pas être traitées avec les méthodes précédentes. Un algorithme génétique est utilisé pour optimiser les 146 paramètres constituant la SAR sur une base de données de 310 composés. La taille de la base de données est donc trop faible au vu du nombre de descripteurs utilisés. Minakata *et al.* (2009) testent leur SAR sur 124 espèces qui n'ont pas servi à l'optimisation, 67% d'entre elles sont estimées à un facteur deux près.

■ Corrélations de groupes neuronales

Dans une approche similaire, Dutot *et al.* (2003) estime les valeurs optimales des contributions de groupes à l'aide d'un réseau de neurones multi-couches. Même si la validation du modèle montre un très bon accord avec les données expérimentales ($r^2 = 0,81$), cette méthode n'est pas adaptée à GECKO-A car elle ne calcule que les constantes globales, sans fournir les rapports de branchement.

■ Corrélations aux propriétés quantiques

Pour finir, il est à noter que la mécanique quantique permet de calculer des propriétés moléculaires (voir par exemple Wang *et al.* (2009)). Ces méthodes nécessitent de mettre en œuvre des calculs lourds pour déterminer la géométrie d'une molécule ainsi que la distribution de son nuage électronique pour obtenir des descripteurs quantiques (comme des moments dipolaires par exemple). Le poids de ces descripteurs quantiques peut ensuite être optimisé comme pour les SAR classiques. Ces méthodes sont difficilement accessibles par les modèles usuels de chimie atmosphérique (comme CAPRAM ou GECKO-A) car le calcul des propriétés quantiques de chacune des molécules est extrêmement coûteux en temps de calcul.

2.1.3. Estimation des constantes de réaction COV + OH : la stratégie employée pour GECKO-A

■ Performances des SAR

Pour décrire l'oxydation par OH des espèces dissoutes, il est nécessaire d'utiliser une méthode d'estimation des constantes de réaction capable de fournir des rapports de branchement des différents produits formés. Les méthodes de contribution de groupe ont l'avantage de le faire ; de plus leur implémentation reposant sur le découpage des molécules en groupes élémentaires convient parfaitement à la façon dont les molécules sont représentées dans GECKO-A (voir figure III.4, p. 67). Parmi les méthodes décrites ci-dessus, deux répondent à ces critères : Monod et Doussin (2008); Doussin et Monod (2013) et

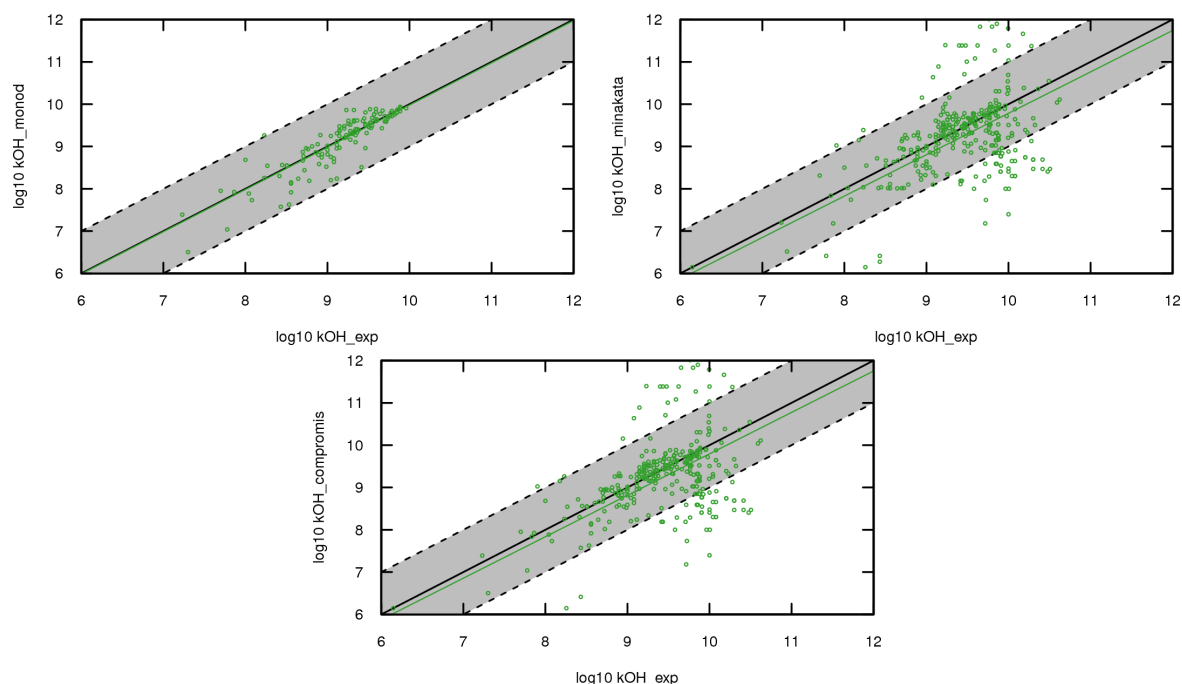


Figure IV.1. — Comparaison entre les valeurs expérimentales (abscisses) et les valeurs estimées (ordonnées) des constantes de réaction COV+OH. (a) : méthode de Doussin et Monod (2013), (b) : méthode de Minakata *et al.* (2009), (c) : combinaison de Doussin et Monod (2013) et Minakata *et al.* (2009). Les statistiques associées sont résumées dans le tableau IV.2.

Minakata *et al.* (2009). Ci-dessous, les performances des méthodes de Doussin et Monod (2013) (MD13) et Minakata *et al.* (2009) (M9) sont comparées.

Les 321 données expérimentales de constantes de réactions avec OH disponibles dans la littérature ont servi à tester les performances des deux SAR susceptibles d'être intégrées dans GECKO-A. L'évaluation de ces méthodes sur la base de ces données n'est cependant pas pleinement satisfaisante. En effet, les constantes de réaction globales sont évaluées, mais les rapports de branchement ont tout autant d'importance pour déterminer les proportions des espèces secondaires. Dans la littérature disponible, ces rapports de branchement sont très rarement fournis (voir Herrmann *et al.* (2010)), ce qui ne permet pas de contraindre les méthodes d'estimation.

	MD13	M9	MD13 + M9
Pente	0,998	0,978	0,979
Erreur standard	0,311	0,839	0,817

1 ordre de grandeur	126	250	253
2 ordres de grandeur	127	307	308
Effectif total	127	321	321

Tableau IV.2.: Performance des méthodes d'estimation des constantes de réactions COV+OH. MD13 réfère à Doussin et Monod (2013), M9 réfère à Minakata *et al.* (2009). La ligne "1 ordre de grandeur" recense le nombre d'espèces estimées à ± 1 ordre de grandeur près. La ligne "2 ordres de grandeur" recense le nombre d'espèces estimées à ± 2 ordres de grandeur près.

La figure IV.1(a,b) confronte l'estimation des constantes de réactions aux données expérimentales. Les statistiques associées sont indiquées dans le tableau IV.2. MD13 n'est applicable que sur 127 des 321 espèces de la base de données. Sur son domaine d'application, MD13 est capable d'estimer toutes les constantes de réaction COV+OH à un ordre de grandeur près, avec une erreur standard d'un facteur 2 (0,3 unités logarithmiques). La méthode ne comporte aucun biais significatif (pente = 0,998). M9 est capable de calculer une constante de réaction pour tous les composés de la base de données. 78% et 96% des valeurs sont respectivement estimées à un ou deux ordres de grandeur près. L'erreur moyenne est d'un facteur 7 et la méthode présente un léger biais négatif (pente = 0,978). Ainsi, l'exhaustivité de M9 réduit ses performances alors que MD13 est très satisfaisante sur un sous ensemble restreint de la base de données.

■ Protocole pour l'estimation des constantes cinétiques COV + OH

Dans la construction du protocole d'oxydation en phase aqueuse, nous souhaitons profiter à la fois de l'exhaustivité de M9 et des excellentes performances de MD13. Une solution possible est de séparer les espèces en deux catégories. Les constantes de réaction des espèces qui entrent dans le domaine d'application de MD13 sont estimées en utilisant cette méthode et les autres sont estimées en utilisant M9. Cette approche a été testée sur la base de

données. Le résultat est tracé sur la figure IV.1(c) et les performances sont résumées dans le tableau IV.2 (colonne MD13+M9). La combinaison de M9 et MD13 améliore marginalement les estimations par rapport à M9 seule. Ce faible impact de MD13 s'explique par le fait que M9 est déjà fiable sur les espèces que MD13 peut estimer ; en effet, dans le domaine de validité de MD13, une comparaison entre valeurs expérimentales et valeurs estimées par M9 montre que les performances de M9 ne sont pas très éloignées de celles de MD13 pour ces seules espèces (erreur standard = 0,444). La contribution de MD13 est faible puisque la dispersion des estimations de M9 est principalement due aux espèces qui ne sont pas dans le domaine de validité de MD13.

Dans ces conditions, il serait tout à fait justifiable d'utiliser aussi bien M9 seule que M9 combinée avec MD13. Puisque la seconde solution présente tout de même les meilleures performances, nous avons décidé de l'implémenter dans le module aqueux de GECKO-A, dans l'attente d'une extension de MD13 à de nouvelles fonctions organiques.

2.2. Espèces radicalaires

Concernant la réactivité des radicaux organiques en phase aqueuse, très peu d'éléments sont disponibles dans la littérature. Il faut ainsi faire appel à de très fortes approximations, décrites ci-dessous. Elles sont semblables à celles utilisées par CAPRAM (voir Herrmann *et al.* (2005a), en particulier le contenu supplémentaire associé :

<http://projects.tropos.de/capram/capram30.pdf>).

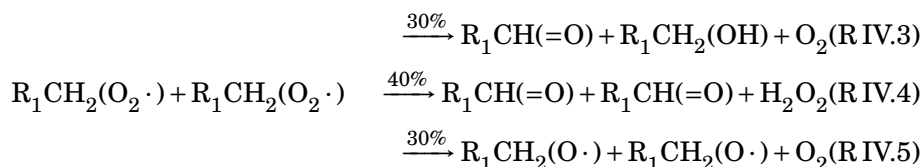
2.2.1. Transfert de masse des radicaux

Avant d'écrire les réactions des radicaux, il est à noter que leur transfert de masse n'est pas considéré. À notre connaissance il n'existe pas de mesure de constantes de Henry pour les peroxydes ou les alcoxydes. Dans un premier temps, il est supposé que le transfert des radicaux est probablement un puits de deuxième ordre comparé aux puits réactionnels. Cette hypothèse est fragile et devra être reconsidérée ultérieurement.

2.2.2. Décomposition des peroxydes

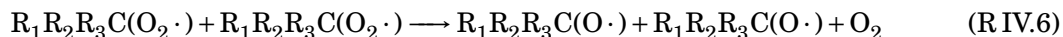
■ Cas général des réactions bimoléculaires

De manière générale, tous les radicaux peroxydes réagissent avec eux-mêmes (self-reaction) pour produire différents composés stables en passant par l'intermédiaire d'un tétraoxyde. L'instabilité du tétraoxyde est telle que l'étape décrivant sa formation est négligée. Si le radical est primaire ou secondaire, la self-réaction s'écrit avec les rapports de branchement suivants, ici dans le cas d'un peroxyde primaire :



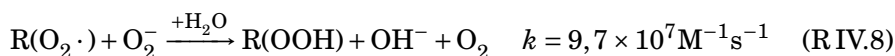
Les constantes de réaction disponibles dans la littérature varient entre $k = 3,8 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pour $CH_3COCH_2(O_2\cdot)$ (Zegota *et al.* (1986)) et $k = 4 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pour $CH_3COCH(O_2\cdot)CH_3$ (Glowa *et al.* (2000)). La constante de réaction globale est choisie dans l'ordre de grandeur typique de ces valeurs, $k = 4 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Les rapports de branchement ont également été choisis comme dans CAPRAM pour reproduire au mieux la production de H_2O_2 induite par la décomposition des peroxydes (suivant Poulain *et al.* (2010)).

Pour un peroxyde tertiaire, seule la formation de l'alcoyle peut être considérée :



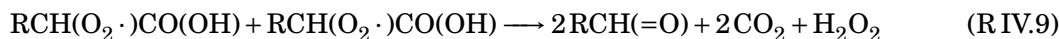
À notre connaissance, il n'existe pas de donnée concernant la vitesse de cette réaction. Nous faisons l'hypothèse que l'encombrement stérique rend ces réactions plus lentes que pour les peroxydes primaires et secondaires. Arbitrairement, une constante $k = 1 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a donc été attribuée à ces transformations.

Les radicaux peroxydes peuvent également réagir avec HO_2/O_2^- suivant les réactions suivantes, menant à la formation d'hydroperoxydes :

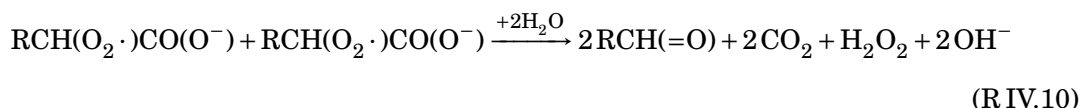


À notre connaissance, il n'existe pas de données expérimentales pour ce type de réactions. Nous suivons le choix de CAPRAM qui consiste à appliquer les constantes expérimentales des réactions $\text{HO}_2 + \text{HO}_2$ et $\text{HO}_2 + \text{O}_2^-$.

Enfin, les acides β -peroxy-carboxyliques, en plus des réactions décrites ci-dessus, subissent une décarboxylation qui forme du CO_2 et raccourcit la chaîne carbonée :



Les ions carboxylates associés suivent une réaction similaire :



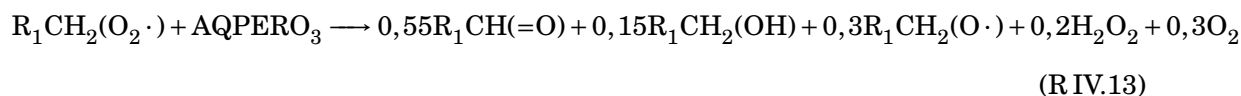
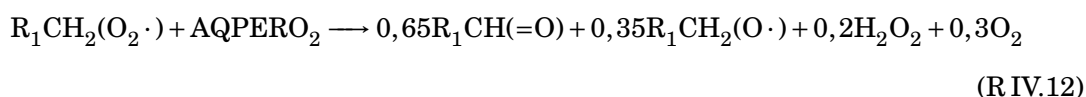
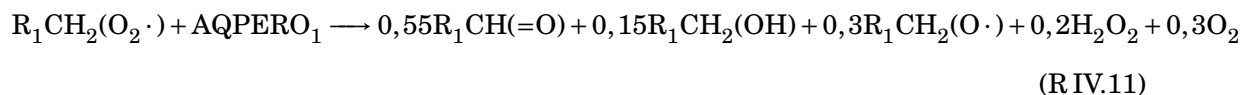
Les analyses de Schuchmann *et al.* (1985) donnent une valeur expérimentale pour la cinétique de décarboxylation des radicaux β -peroxy-acétates, $k = 1,9 \times 10^7 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$, qui est attribuée par défaut à toutes les réactions de décarboxylation.

Ainsi il est désormais possible d'écrire et attribuer une constante cinétique aux self-réactions de tous les peroxydes, ainsi qu'aux réactions avec HO_2 et aux décarboxylations. Des réactions croisées entre les différents peroxydes sont également possibles. Elles ne sont cependant pas décrites dans CAPRAM, mais il est important de trouver une façon de représenter ces réactions croisées. Pour des raisons de taille et de complexité, il est impossible d'écrire les réactions de tous les peroxydes avec tous les autres peroxydes. Le problème ayant déjà été résolu pour la phase gazeuse, une approche similaire a été suivie pour écrire les réactions croisées des radicaux peroxydes dissous.

■ Introduction de compteurs pour les réactions $\text{RO}_2 + \text{RO}_2$

Madronich et Calvert (1990b) proposent de ranger les radicaux peroxydes dans des classes de réactivité, en fonction de leur structure. L'approche vise (i) à introduire des espèces

"compteurs" dont la concentration est la somme des concentrations des espèces individuelles regroupées, et (ii) à faire réagir chaque RO_2 individuellement avec les espèces compteurs. L'adaptation à la phase aqueuse mène à la création de trois classes de peroxydes de réactivité distincte : AQPERO1 est la somme de toutes les concentrations de tous les peroxydes primaires ou secondaires, AQPERO2 est celle qui regroupe les peroxydes tertiaires et AQPERO3 est la somme des concentrations des acides β -péroxy-carboxyliques. Chaque radical peroxyde réagit avec chacune des trois classes, en formant ses propres produits de décomposition suivant les rapports de branchements décrits plus haut. Ainsi, les réactions d'un peroxyde primaire s'écrivent selon :



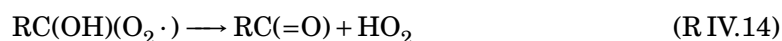
Les constantes de réaction sont estimées comme le proposent pour la phase gazeuse Madronich et Calvert (1990b) en calculant la moyenne géométrique de la constante de self-réaction du peroxyde considéré, d'une part, et de la constante de self-réaction de la classe de peroxydes avec laquelle il réagit, d'autre part. Les valeurs utilisées sont résumées dans le tableau IV.3.

	primaires/secondaires	tertiaires	acides β -péroxy-carboxyliques
primaires/secondaires	4×10^8	—	—
tertiaires	4×10^7	1×10^6	—
acides β -péroxy-carboxyliques	$1,74 \times 10^8$	$8,70 \times 10^6$	$1,9 \times 10^7$

Tableau IV.3.: Constantes de vitesse ($\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$) attribuées aux réactions croisées des peroxydes

■ Cas particulier des réactions unimoléculaires

Un α -hydroxypéroxyde peut uniquement se décomposer en un carbonyle et HO_2 (voir Stemmler et von Gunten (2000); Poulain *et al.* (2010)) :



Bothe *et al.* (1978) ont mesuré les seules constantes de vitesses disponibles pour cette réaction, à notre connaissance. Les mesures varient entre $k = 10 \text{ s}^{-1}$, pour le radical méthylhydroxypéroxyde, et $k = 665 \text{ s}^{-1}$ pour le radical 2-hydroxybutyl-2-péroxyde. Ils mesurent ainsi une constante de vitesse $k = 190 \text{ s}^{-1}$ pour le péroxyde dérivé de l'éthylène glycol. Compte tenu du manque de données expérimentales, nous décidons d'attribuer la même constante $k = 200 \text{ s}^{-1}$ à toutes les réactions de ce type.

Des radicaux acyl-péroxydes peuvent exister en phase aqueuse, après l'arrachement de l'atome d'hydrogène sur un péroxyde. Nous suivons l'hypothèse utilisée dans CAPRAM, empruntée à von Sonntag (1987), qui suggère que ces radicaux se stabilisent rapidement en acides carboxyliques :



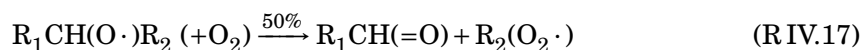
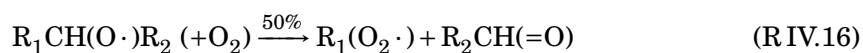
Il n'y a pas de mesure disponible de la constante de vitesse. C'est une réaction unimoléculaire et rapide. Il ne s'agit donc pas d'une étape cinétiquement déterminante. Il n'est alors pas gênant d'attribuer le même taux de réaction arbitraire à toutes les réactions de ce type, $k = 1000 \text{ s}^{-1}$, comme dans CAPRAM.

2.2.3. Décomposition des alcoxydes

Les données disponibles dans la littérature pour décrire les réactions affectant les radicaux alcoxydes sont rares (von Sonntag *et al.* (1997); Stemmler et von Gunten (2000); Poulain *et al.* (2010)). Élaborer un protocole d'oxydation systématique à partir de si peu de données

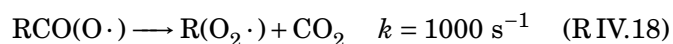
est délicat. Il faut donc faire des hypothèses qui impliquent de se tourner vers ce qui est mieux connu : la phase gazeuse.

Les références citées ci-dessus s'accordent sur le fait que les alcoxydes subissent une décomposition par rupture de liaison, comme en phase gazeuse. Cette réaction est la seule qui est appliquée aux trois alcoxydes dont la chimie est décrite dans CAPRAM. Nous avons donc décidé d'incorporer cette décomposition dans le protocole. Par exemple dans le cas d'un alcoxyde secondaire, la réaction s'écrit :



La constante de réaction globale utilisée reflète la rapidité de cette décomposition ; elle est fixée à $k = 5 \times 10^5 s^{-1}$. Cette valeur reprend l'ordre de grandeur des réactions du même type en phase gazeuse, et est utilisée dans CAPRAM. La nature de R_1 et R_2 joue certainement un rôle dans la sélection des liaisons à rompre ; en l'absence d'information à ce sujet, nous avons supposé que toutes les ruptures de liaisons sont équiprobables. Le temps de vie des alcoxydes vis à vis de cette décomposition est très court ($\approx 1\mu s$) et en première approche, il est raisonnable de ne considérer que cette voie d'évolution des radicaux alcoxydes. Cependant von Sonntag *et al.* (1997); Stemmler et von Gunten (2000) rapportent que l'isomérisation 1-2 pourrait entrer en compétition de manière efficace avec la rupture de liaison. Peu de données sont disponibles et pour le moment, l'isomérisation des alcoxydes n'a pas été retenue dans le protocole.

Le cas particulier des radicaux acyl-alcoxydes doit être également prévu puisque dans de rares cas de figures, l'abstraction d'hydrogène sur une fonction acide carboxylique est la réaction la plus probable, qui forme ces radicaux. L'hypothèse est faite qu'ils sont rapidement décarboxylés :



3. Implémentation dans le modèle

Une fois le protocole définit dans sa globalité (voir figure IV.2), il a été implémenté dans le module aqueux du générateur. Il est schématisé dans la figure IV.2 et détaillé dans cette partie.

3.1. GECKO-A

■ La pile reste commune, les dictionnaires sont séparés

La liste des espèces chimiques en attente de traitement est stockée dans une pile. Elle peut aussi bien comporter des espèces gazeuses que des espèces aqueuses. Une lettre ("G" ou "W" pour Gazeux et Aqueux respectivement) est ajoutée au début de l'identifiant unique de chaque espèce pour déterminer s'il s'agit d'une espèce dissoute ou non, et donc pour décider si elle est envoyée vers les routines du protocole gazeux ou aqueux. Cependant les dictionnaires qui stockent les informations concernant les espèces chimiques sont séparés pour chaque phase. Une espèce formée en phase aqueuse est ajoutée au dictionnaire aqueux alors qu'une espèce formée en phase gazeuse est ajoutée au dictionnaire gazeux. Cela permet une différenciation entre espèces gazeuses et aqueuses lorsque la réduction par regroupement d'isomères à lieu (voir)

En reprenant l'exemple du 3-hydropéroxy-2-hydroxy-2-méthylpropanal, présenté sur la figure III.4 (p. 67), le traitement de l'information dans GECKO-A procède selon les étapes suivantes :

- (i) La molécule est identifiée sous la variable GHD4000 lorsqu'elle est ajoutée à la pile et au dictionnaire gazeux.
- (ii) Lors du traitement de l'évolution de cette espèce, elle suit le protocole gazeux. Tous les produits formés sont identifiés comme des espèces "gazeuses" et repérées comme telles sous des variables de type GXXXXXX. S'il s'agit de nouveaux produits, ils sont ajoutés à la pile commune pour un traitement ultérieur ainsi qu'au dictionnaire gazeux. Outre

l'évolution gazeuse, le transfert de masse est considéré, donnant naissance à une "nouvelle" espèce "aqueuse", notée WHD4000. WHD4000 est ajouté à la pile commune et au dictionnaire aqueux.

- (iii) Vient ensuite le traitement de l'évolution de l'espèce dissoute WHD4000. De façon symétrique, la molécule est dirigée vers le protocole aqueux. Tous les produits formés sont de la forme WXXXXXX. Si ils sont nouveaux, ils sont ajoutés à la pile commune et au dictionnaire aqueux, exception faite du produit issu de la réaction de dégazage GHD4000 qui n'est ajouté à aucun dictionnaire ni à la pile puisqu'il est déjà connu.

3.2. Extension des méthodes de réduction

Les méthodes de réduction décrites auparavant ont été appliquées aux espèces formées en phase aqueuse.

■ Critère de solubilité

La réduction fondée sur la solubilité des espèces est décrite en III-2.3 (p. 84). Dorénavant, avant d'écrire la réaction de dégazage d'une espèce formée en phase aqueuse, sa constante de Henry effective H_{eff} est calculée. Si $H_{\text{eff}} > 10^{12} \text{ M atm}^{-1}$, alors la réaction de dégazage n'est pas écrite, ce qui interdit la création de l'espèce équivalente gazeuse et l'écriture de sa chimie gazeuse. De la même manière, si une espèce produite en phase gazeuse possède une constante de Henry effective $H_{\text{eff}} > 10^{12} \text{ M atm}^{-1}$, seule la réaction de dissolution est écrite et aucune réactivité gazeuse n'est décrite.

■ Regroupement d'isomères

La méthode de réduction par regroupement d'isomères est décrite en détails dans la partie III-1.2 (p. 65, voir aussi le tableau III.1, p. 69). Elle repose sur la similarité de la réactivité d'espèces de structure proche. Cette approche est reprise pour décrire la chimie en phase aqueuse. Nous avons supposé ici que les critères de regroupement choisis pour la phase gazeuse peuvent être appliqués à la phase aqueuse. C'est une hypothèse assez fragile dont

la pertinence devra être testée à l'avenir. Le protocole de réduction est en effet largement empirique et nécessite beaucoup de tests et d'optimisations manuelles. À l'avenir il faudra optimiser cette technique de réduction pour la phase aqueuse.

En l'état actuel, la séparation des dictionnaires aqueux et gazeux permet de tester chaque molécule formée et la remplacer par une autre molécule similaire existant dans le dictionnaire de la phase concernée, suivant les mêmes critères pour les deux phases (tableaux III.1 et III.2).

■ Traduction du protocole d'oxydation en phase aqueuse en code informatique

Techniquement, l'implémentation du module aqueux pour GECKO-A se traduit en 26 nouvelles routines, équivalent à l'ajout de 6000 lignes de code, passant de 36000 à 42000 lignes au total. Les principales routines sont présentées dans le tableau IV.4. L'organisation du module aqueux suit ce qui existe déjà pour la phase gazeuse. Une routine principale (`aq_reac.f`) est chargée de diriger l'espèce dissoute traitée vers les routines qui la concernent, suivant ses caractéristiques. Par exemple, un radical peroxy est orienté vers la routine `ro2_aq.f` qui écrit les réactions unimoléculaires et bimoléculaires. Chaque type d'espèce dispose ainsi d'une routine spécifique gérant l'écriture des réactions et l'attribution des constantes de vitesse. À chaque fois qu'un produit est formé, il est traité par la routine `bratio_aq.f` qui gère l'ajout de nouvelles espèces dans la pile et le dictionnaire aqueux, ainsi que la réduction par regroupement d'isomères.

Catégorie	Nom de la routine	Tâche attribuée	Espèces ciblées
Transfert de masse	<code>aqphase.f</code>	Écriture du transfert de phase	Stables
Gestion	<code>aq_reac.f</code>	Aiguillage	Toutes
"	<code>bratio_aq</code>	Gestion de la pile et des dictionnaires	Toutes
Équilibres	<code>acidbase.f</code>	Acides \longleftrightarrow Bases + estimation de K_a	Acides et bases
"	<code>hyd_reac.f</code>	Hydratation	Carbonyles
Réactions	<code>ho_radaq.f</code>	Arrachement d'hydrogène	Stables
"	<code>ho_addaq.f</code>	Addition sur les doubles liaisons	Stables insaturées
"	<code>radchk_aq</code>	Gestion de l'addition O_2 sur les alkyles	Alkyles
"	<code>ro2_aq.f</code>	Évolution des peroxydes	Péroxydes

"	ro_aq.f	Évolution des alcoxyles	Alcoxyles
SAR	gromhe.f	Henry	—
"	khydration.f	Hydratation	—
"	Minakara_ohrate.f	Minakata <i>et al.</i> (2009)	—
"	Monod_ohrate.f	Doussin et Monod (2013)	—

Tableau IV.4.: Recensement des principales routines constituant le module aqueux de GECKO-A

En plus de l'ajout du module aqueux en lui-même, il a fallu permettre l'ajout du caractère G ou W qui distingue les espèces dissoutes des espèces gazeuses. En conséquence, presque toutes les routines "gazeuses" du générateur ont été modifiées pour gérer l'augmentation de la taille de la variable unique associée chaque molécule (de six à sept caractères, HD4000 devenant GHD4000). Enfin, pour réduire les schémas suivant le critère de solubilité, la routine principale du générateur intègre désormais un test qui interdit l'écriture de l'oxydation gazeuse des composés très solubles ($H^{\text{eff}} > 10^{12} \text{ M atm}^{-1}$).

3.3. Modifications additionnelles du modèle de boîte

Des adaptations du modèle de boîte ont été décrites précédemment, principalement concernant les équilibres aqueux (III-2.4, p. 84). Des modifications supplémentaires ont été réalisées pour intégrer les mécanismes chimiques contenant des réactions aqueuses.

■ Ajout des compteurs de peroxydes

Comme indiqué plus haut (IV-2.2), les réactions croisées des radicaux peroxydes sont simplifiées en rangeant les peroxydes dans trois classes de réactivité différentes suivant leur nature. À la fin de la génération du mécanisme chimique, une routine est chargée de classer les radicaux peroxydes aqueux. Les fichiers résultants servent d'entrées au modèle de boîte. Celui-ci a été adapté pour prendre en compte ces fichiers et sommer les concentrations des radicaux de chaque classe afin de calculer les taux de réaction des réactions croisées.

■ Réactions aqueuses

Pour conserver une homogénéité des unités utilisées dans les fichiers de sortie, toutes les concentrations sont exprimées en molec cm^{-3} d'air, y compris les concentrations d'espèces dissoutes. Ce choix impose donc de convertir toutes les constantes de réaction dans les unités correspondantes, ce qui est fait dans le modèle de boîte puisqu'il faut tenir compte du contenu en eau liquide. Il est ensuite facile de convertir les concentrations en unités usuelles (nM par exemple) lors du traitement des sorties du modèle.

■ Stabilité du solveur

Les systèmes d'équations différentielles associées aux systèmes chimiques atmosphérique ont la particularité d'être raides. D'après Spijker (1996), la raideur dans un système est détectée lorsque le plus grand pas de temps garantissant à la fois la stabilité numérique et une faible erreur de discrétisation est lui même excessivement petit devant le temps d'intégration total. En d'autres termes, un système raide est un système dont la bonne résolution numérique nécessite une discrétisation temporelle trop fine (typiquement, des pas de temps de l'ordre de la microseconde pour un temps d'intégration de quelques heures). Ce symptôme apparaît lorsque certains composants de la solution de l'équation différentielle décroissent beaucoup plus rapidement que les autres (la plus grande valeur propre de la matrice jacobienne associée au système et la plus petite valeur propre ont des valeurs très éloignées). Autrement dit, certaines espèces chimiques ont un temps de vie beaucoup plus court que les autres.

Ces problèmes existaient avant l'implémentation du module aqueux. Cependant, les spécificités de la chimie aqueuse les amplifient. Dans le cas de la chimie aqueuse, les réactions de transfert de masse de la phase aqueuse vers le gaz deviennent très rapide lorsque les constantes de Henry diminuent ($k \propto \frac{1}{H}$). La plupart du temps, les espèces chimiques concernées, très peu solubles, sont à l'équilibre et cela ne pose pas de problème. Néanmoins, l'évolution du contenu en eau liquide prend place sur plusieurs ordres de grandeur. Par exemple, une diminution du contenu en eau liquide de 10^{-6} (gouttelettes de nuage)

à 10^{-12} (aérosol déliquescent) cause un dégazage rapide des espèces les moins solubles et de la raideur apparaît dans le système puisque le temps de vie de ces espèces dissoute a considérablement diminué. Les équilibres sont également une source d'instabilité lorsque les concentrations des espèces concernées sont forcées à des nouvelles valeurs à chaque pas de temps. Enfin, comme en phase gazeuse, les réactions les plus rapides causent des instabilités dans le système.

La méthode numérique utilisée dans le modèle de boîte est décrite dans Verwer *et al.* (1996). Il s'agit d'une approche implicite, donc elle est normalement plus précise pour résoudre les problèmes raides, au prix d'un plus grand temps de calcul (voir Spijker (1996)). Le pas de temps est adaptatif, ce qui signifie que le solveur dispose d'un pas de temps interne qui diminue lorsque l'erreur du modèle est trop grande. Ainsi, à chaque pas de temps global, les conditions environnementales sont modifiées et servent à calculer les constantes de réactions. Puis le solveur est appelé pour résoudre le système d'équation différentielles et calculer les nouvelles valeurs des concentrations. Pendant cette résolution, les conditions environnementales et les constantes de réactions qui en découlent sont considérées comme constantes. Lorsque les conditions environnementales ou les concentrations subissent des modifications brusques à l'extérieur du solveur, par exemple lors de variations du contenu en eau liquide ou lors de mises à l'équilibre d'acides ou de carbonyles, les problèmes de raideur sont susceptibles d'apparaître. Cela cause la réduction du pas de temps interne du solveur vers des valeurs extrêmes (typiquement < 1 ms) et empêche la résolution du système dans un temps raisonnable. L'obstacle numérique qui s'est présenté lors des simulations impliquant la chimie aqueuse a été contourné de la manière suivante :

- (i) Dans les schémas chimiques construits à partir du protocole décrit dans ce chapitre, seules les constantes de temps associées à la décomposition des radicaux alcoxyles sont très élevée ($k = 5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$). Pour pallier à cette difficulté, et en ayant remarqué que ces étapes ne peuvent pas être cinétiquement déterminantes, nous avons décidé de réduire d'un facteur 1000 les constantes de vitesse associées aux décompositions des radicaux alcoxyles. De cette manière, les réactions restent très rapide ($k = 500$

s⁻¹) tout en épargnant la stabilité du modèle. Un test de sensibilité a montré que cette manipulation n’a pas d’impact sur les résultats des simulations.

- (ii) Les variations du contenu en eau liquide, qui étaient traitées avant chaque appel du solveur, ont été intégrées au sein du solveur. Cela signifie que désormais, les réductions ou augmentations du contenu en eau liquide, sont traitées à chaque pas de temps interne du solveur. Cela permet de traiter ces variations de façon progressive, sur de plus petites échelles de temps, et de réduire la raideur du système.
- (iii) Avant l’intégration de la réactivité aqueuse, les équilibres étaient forcés à l’extérieur du solveur. Cela ne posait pas de problème puisque les espèces étaient inertes dans l’eau. Lorsque la réactivité aqueuse est activée, les contraintes de mise à l’équilibre périodiques causent d’autant plus d’instabilités qu’elles ont lieu a des intervalles de temps éloignés. En effet, les espèces concernées s’éloignent plus des équilibres dans ces conditions. En modifiant le forçage des équilibres pour qu’ils soient traité à chaque pas de temps interne du solveur, nous gagnons en exactitude puisque les équilibres sont imposés plus fréquemment et le système est plus stable.

Les concepts de raideur et de stabilité ont été abordés ici de manière superficielle. Pour une approche mathématique de la raideur se référer par exemple à Spijker (1996). Djouad *et al.* (2002, 2003) élaborent et testent des méthodes numériques spécifiquement dédiées à la résolution des systèmes d’équations différentielles associés à la chimie multiphasique, en prenant en compte les contraintes liées aux équilibres.

4. Caractéristiques des schémas générés

	SANS		AVEC	
	réactivité aqueuse		réactivité aqueuse	
	Isoprène	Octane	Isoprène	Octane
Nombre d'espèces gazeuses	5,3 × 10 ³	5,8 × 10 ⁴	1,2 × 10 ⁴	2,9 × 10 ⁵

Nombre d'espèces aqueuses	$4,0 \times 10^3$	$5,8 \times 10^4$	$2,2 \times 10^4$	$1,7 \times 10^6$
Nombre d'espèces total	$9,3 \times 10^3$	$1,2 \times 10^5$	$3,4 \times 10^4$	$2,0 \times 10^6$

Tableau IV.5.: Nombre d'espèces chimiques produites par la génération des mécanismes d'oxydation multiphasique. Les réductions suivant le critère de solubilité et le regroupement d'isomères sont activées dans les deux phases

Le tableau IV.5 présente la taille des schémas chimiques générés par GECKO-A pour l'oxydation multiphasique de deux précurseurs différents. Même en utilisant les deux méthodes de réduction disponibles (critère de solubilité et regroupement d'isomères), le nombre d'espèces générées dans le schéma d'oxydation comprenant la réactivité aqueuse a augmenté d'un ordre de grandeur. L'exploration de la liste des espèces générées montre que cette démultiplication du nombre d'espèces chimiques provient de la production des formes hydratées de composés carbonylés. En effet, le mécanisme forme un très grand nombre d'espèces multicarbonylées. Par exemple, le mécanisme généré pour l'octane comprend 541 espèces stables portant au moins cinq fonctions cétones. Chacune de ces 541 espèces est susceptible de former au moins 31 hydrates distincts.

Les méthodes de réductions ne peuvent pas fonctionner dans ces cas là. La réduction suivant les critères de solubilité n'interdit pas l'écriture des réactions d'équilibre. La méthode de réduction par regroupement d'isomère ne peut pas remplacer les hydrates par des espèces semblables. Si de tels remplacements étaient autorisés, une espèce de regroupement pourrait faire partie de multiples équilibres différents. Cela causerait des incohérences dans le mécanismes chimiques et nos tests montrent que cela cause des instabilités lors de la résolution numérique du système.

Ces soucis de taille demandent de repenser la réduction des schémas chimiques générés par GECKO-A. Dans ce cas de figure où le regroupement des isomères semblables est inenvisageable, il faut trouver de nouvelles stratégies de réduction ciblant spécifiquement les

espèces formées par les équilibres aqueux. La solution reste à trouver, mais il est possible de suivre une stratégie de réduction basée sur les rendements des espèces hydratées. Une première approche naïve consisterait à ne pas écrire les équilibres concernant les espèces hydratées minoritaires. Le problème de cette idée réside dans le fait qu'une espèce à première vue minoritaire peut avoir un puits réactionnel très important qui, par déplacement d'équilibre, devient un puits significatif pour l'espèce non-hydratée. Cela pose également le problème des carboxylates : leur caractère majoritaire ou non dépend du pH, qui *a priori* n'est pas déterminé au moment de la génération des schémas. Il est tout de même possible d'imaginer un post-traitement du schéma chimique qui, en présence du mécanisme complet, identifierait *a posteriori* les espèces hydratées réellement insignifiantes et pourrait alors supprimer leurs occurrences dans le mécanisme. Ce genre de système n'a jamais été testé sur GECKO-A et nécessiterait un travail de développement et des tests conséquents. Ces questions sont encore ouvertes et pour le moment, au vu de la taille des schémas chimiques, la suite de ce travail se concentrera exclusivement sur les résultats issus de l'écriture du schéma chimique multiphasique d'oxydation de l'isoprène. Le tableau IV.6 donne un ordre d'idée des temps de calculs nécessaires à la résolution sur deux jours du système d'équations différentielles associé à ce mécanisme à l'aide du cluster du LISA (sans parallélisation, environ quatre fois plus rapide qu'une station de travail usuelle). Les temps de calculs sont multipliés par 20 lorsque la réactivité aqueuse est activée, ce qui montre que les travaux futurs devront s'atteler à résoudre le problème de la réduction des schémas chimiques multiphasiques.

	temps de calcul
SANS réactivité aqueuse	≈ 3 h
AVEC réactivité aqueuse	≈ 60 h

Tableau IV.6.: Temps de calcul nécessaire à une simulation sur 48 heures de l'oxydation de l'isoprène.

5. Simulation explicite de l'évolution du carbone organique dans un nuage permanent

La simulation qui sert de référence pour la suite de ce chapitre est une simulation simple. Pour comprendre l'impact de la chimie aqueuse sur la distribution du carbone organique et sa spéciation, il importe de réduire le nombre de degrés de libertés du système. Si un grand nombre de facteurs différents entrent en jeu dans l'évolution temporelle du carbone organique, il est plus difficile de discriminer ce qui tient à la chimie aqueuse et ce qui tient aux paramètres environnementaux. Ce travail ne s'attache pas à reproduire des conditions particulières, expérimentales ou de terrain. Les premiers développements du module aqueux ne le permettent pas encore : il serait par exemple peu avisé de reproduire un cycle diurne si la chimie nocturne des radicaux NO_3 n'existe pas dans le module de chimie aqueuse. Cependant, il demeure pertinent d'examiner l'impact des phénomènes aqueux sur la base de scénarios de simulation simplifiés.

Les résultats qui suivent sont tous basés sur le mécanisme chimique multiphasique généré pour l'oxydation de l'isoprène. Cette espèce présente l'intérêt d'être le composé biogénique le plus émis dans l'atmosphère (Guenther (2002)). L'isoprène a été identifié comme une source majeure d'aérosol organique secondaire (Claeys *et al.* (2004); Kroll *et al.* (2006); Surratt *et al.* (2006)). De plus, des travaux récents indiquent que les voies d'oxydation aqueuses sont sans doute à l'origine d'une part significative de l'AOS formé durant l'oxydation de l'isoprène (voir par exemple Carlton *et al.* (2009)). De plus, les mécanismes chimiques générés pour l'isoprène ne sont pas trop grands, ce qui permet leur intégration temporelle dans une durée raisonnables (voir tableaux IV.5, IV.6).

5.1. Conditions de simulation

Dans un premier temps, les conditions de simulation sont les plus simples possibles : tous les paramètres environnementaux sont maintenus constants. Le cycle jour-nuit n'est pas pris en compte, le flux actinique correspond à un éclaircissement solaire constant représentatif d'un angle zénithal de 45° à une latitude moyenne de 45° . Toutes les simulations sont conduites à partir des mêmes quantités initiales d'ozone et d'isoprène, soit 40 ppb et 10 ppb respectivement. Un fond en NOx est maintenu constant à 1 ppb. Il est à noter que seule la somme des NOx ($\text{NO} + \text{NO}_2$) est contrainte, le rapport NO/NO_2 évoluant librement au cours du temps. Toutes les sources de OH réelles ne sont pas représentées dans les simulations menées dans ce travail. Une source additionnelle de radicaux OH est ainsi ajoutée avec un flux de $1 \times 10^7 \text{ molec cm}^3 \text{ s}^{-1}$ pour stimuler l'oxydation. Ce flux de OH présente de plus l'avantage d'accélérer l'oxydation des composés organiques, ce qui permet de réduire la durée des simulations effectuées. Au vu des temps de calcul impliqués (voir tableau IV.6), c'est un gain non négligeable. En ce qui concerne la phase aqueuse, le contenu en eau est constant, fixé à une valeur typiquement nuageuse de 3×10^{-7} . Le pH est également considéré comme constant et forcé à 4,5.

5.2. Échelle temporelle

Pour ces simulations réalisées avec des paramètres environnementaux constants pendant 48 heures, il est plus approprié d'étudier l'évolution des composés organiques en fonction de l'avancement de l'oxydation du précurseur. Il faut s'attacher à trouver une échelle temporelle qui traduise la progression de cette oxydation. Le même problème s'étant posé dans le chapitre précédent, la suite de ce travail utilise la même transformation de la variable temporelle. Pour rappel, les évolutions temporelles sont représentées en fonction du nombre de temps de vie N_τ du précurseur. À un instant t , le temps de vie τ du précurseur est défini

comme le temps requis pour diminuer sa concentration d'un facteur e :

$$C(t + \tau) = \frac{C(t)}{e} \quad (\text{IV.5})$$

C est la concentration du précurseur. En notant N_τ le nombre de temps de vie écoulés depuis l'instant initial, la concentration du précurseur s'écrit suivant :

$$C(N_\tau \times \tau) = \frac{C(0)}{e^{N_\tau}} \quad (\text{IV.6})$$

Pour tout instant t , il est aussi possible d'associer un nombre de temps de vie $N_\tau(t)$ tel que :

$$N_\tau(t) \equiv \frac{t}{\tau} \quad (\text{IV.7})$$

La détermination de $N_\tau(t)$ découle alors de la combinaison des deux équations précédentes :

$$N_\tau(t) = \ln \left(\frac{C(0)}{C(t)} \right) \quad (\text{IV.8})$$

Les résultats présentés dans les sections qui suivent appliquent tous ce changement de variable. Dans ce référentiel, le précurseur décroît par construction à la même vitesse (une décroissance exponentielle), quelles que soient les conditions appliquées. Ainsi la comparaison de simulation différentes en est facilitée car à un instant N_τ donné, la progression de l'oxydation du précurseur est toujours identique.

5.3. Chimie inorganique

L'impact de la chimie aqueuse sur la distribution de la matière organique entre les phases peut avoir deux origines différentes : (i) la modification des cycles contrôlant les concentrations des oxydants et (ii) la modification de la réactivité aqueuse des composés organiques eux-mêmes. Dans un premier temps, il s'agit de caractériser les principales modifications dans l'évolution des oxydants troposphériques causées par la réactivité aqueuse. Dans ce

but, la chimie en phase aqueuse est progressivement introduite dans le modèle afin de caractériser la contribution de chaque processus :

- Simulation 1 : La phase aqueuse est considérée comme inerte. Cette configuration correspond à la simulation examinée dans le chapitre III. Elle sert de référence et permet d'identifier les effets dus à la dissolution des gaz dans l'eau, ce qui a fait l'objet du chapitre III.
- Simulation 2 : Seuls les composés organiques sont considérés comme inertes dans l'eau. Les composés inorganiques réagissent en phase aqueuse. Cette simulation permet de distinguer l'effet de l'altération des concentrations des oxydants sur la réactivité des composés organiques secondaires.
- Simulation 3 : Tous les composés dissous sont réactifs en phase aqueuse. En comparant cette simulation aux précédentes, il est possible d'en déduire l'effet de la réactivité des composés organiques dissous sur la distribution et la composition de la matière organique.

La réactivité aqueuse des composés inorganiques entraîne principalement une réduction de la concentration d'ozone. Ainsi, la figure IV.3(c) montre que la concentration finale d'ozone chute de 70 ppb pour la première simulation à respectivement 58 et 53 ppb lorsque les réactivités des composés inorganiques et organiques sont ajoutées. En effet, la phase aqueuse constitue un puits supplémentaire de HO_2 , parce que HO_2 réagit avec lui-même ou sa forme dissociée O_2^- pour produire H_2O_2 (voir II-5, p. 49). Ceci entrave la réaction de production d'ozone $\text{HO}_2 + \text{NO} \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$ puisque la concentration totale de HO_2 est réduite d'un facteur 6 (figure IV.3(a)). En conséquence, les concentrations de radicaux OH chutent également, jusqu'à un facteur deux à $N_\tau = 20$ (figure IV.3(d)). Même si la chimie inorganique est majoritairement responsable de ces impacts, 24 % de la diminution du maximum d'ozone peut être attribuée à la réactivité des composés organiques en phase aqueuse.

Le puits de HO_2 étant dû à sa dissociation en O_2^- , le pH peut jouer un rôle important dans la production d'ozone. L'évolution temporelle de la concentration d'ozone gazeux pour différentes valeurs du pH, est tracée sur la figure IV.4. La production d'ozone est réduite

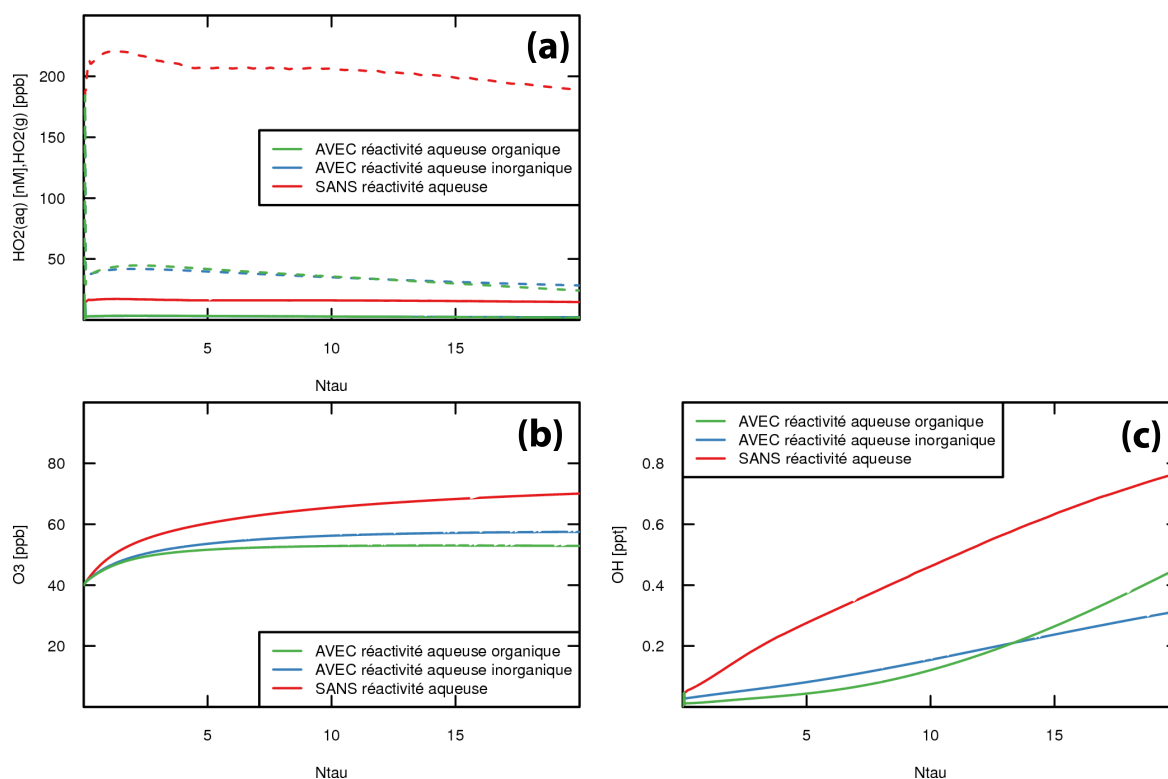


Figure IV.3. – (a) : Évolution temporelle de la concentration de HO_2 gazeux [ppb] (ligne continues) et aqueux [nM] ($\text{HO}_{2(\text{aq})} + \text{O}_2^-$; lignes discontinues). (b) : Évolution temporelle de la concentration d'ozone [ppb]. (c) : Évolution temporelle de la concentration de OH [ppt].

lorsque le pH augmente, et cela mène à une destruction nette d'ozone lorsque le pH est fixé à 6. Cette tendance correspond par exemple à ce que Monod et Carlier (1999) ont déjà montré avec des simulations plus courtes (2 h). Leur étude a en effet montré que le flux de production d'ozone chute avec le pH, voire devient négatif pour un pH de 6.

5.4. Répartition du carbone organique

Au cours de l'oxydation, les composés organiques secondaires produits se répartissent entre les deux phases. La figure IV.5 compare l'évolution de la répartition du carbone organique, pour les trois simulations étudiées. Sans réactivité aqueuse, le carbone organique secondaire gazeux croît rapidement jusqu'à atteindre son maximum de 29 ppbC à $N_t = 3$. La concentration de COV gazeux diminue progressivement jusqu'à la fin de la simulation pour atteindre 19,5 ppb. Le quantité de matière organique dissoute croît en même temps que le

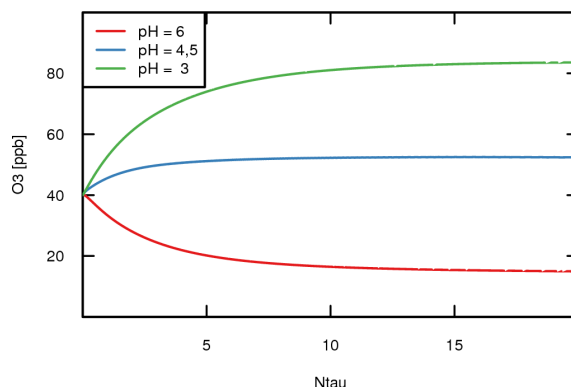


Figure IV.4. — Évolution temporelle de la concentration d'ozone [ppb], avec un pH fixé à 3 (courbe verte), 4,5 (courbe bleue) et 6 (courbe rouge).

carbone gazeux. La concentration de carbone organique aqueux atteint un palier à partir de $N_\tau = 4$ et reste constante à environ 16 ppb jusqu'à la fin de la simulation. La production de CO et CO₂ augmente lentement pendant toute la simulation pour finir à 16 ppbC à $N_\tau = 20$. En activant la réactivité aqueuse des composés inorganiques, l'évolution temporelle de la concentration de carbone secondaire gazeux reste semblable au premier cas. Elle atteint un maximum de 30 ppbC à $N_\tau = 3$ et est réduite à 18 ppbC à la fin de la simulation. Cette simulation diffère de la précédente dans la formation de CO₂, plus rapide, qui aboutit à une concentration finale de 25 ppbC, soit une augmentation de 10 ppbC. Cette fragmentation plus rapide du carbone secondaire a pour conséquence de réduire d'un facteur deux la concentration de carbone dissous : cette dernière atteint un maximum à 9,5 ppbC pour $N_\tau = 4$ puis elle décroît jusqu'à 8 ppbC à la fin de la simulation.

Pour la simulation intégrant l'oxydation aqueuse des composés organiques, la quantité de carbone organique secondaire gazeux atteint un maximum de 23 ppbC à $N_\tau = 2$ avant de décroître vers une valeur de 4,5 ppbC à la fin de la simulation. La concentration de carbone dissous augmente rapidement pour atteindre 5 ppbC à $N_\tau = 2$ puis la croissance est fortement ralentie jusqu'à 8,5 ppbC. La quantité de carbone secondaire maximale (gazeux + aqueux) est ainsi de 28 ppbC dans le cas où la réactivité organique est prise en compte, alors qu'elle est de 44 ppbC et 39 ppbC pour la première et la deuxième simulation, respectivement. La différence est compensée par la production plus importante de CO et CO₂. En

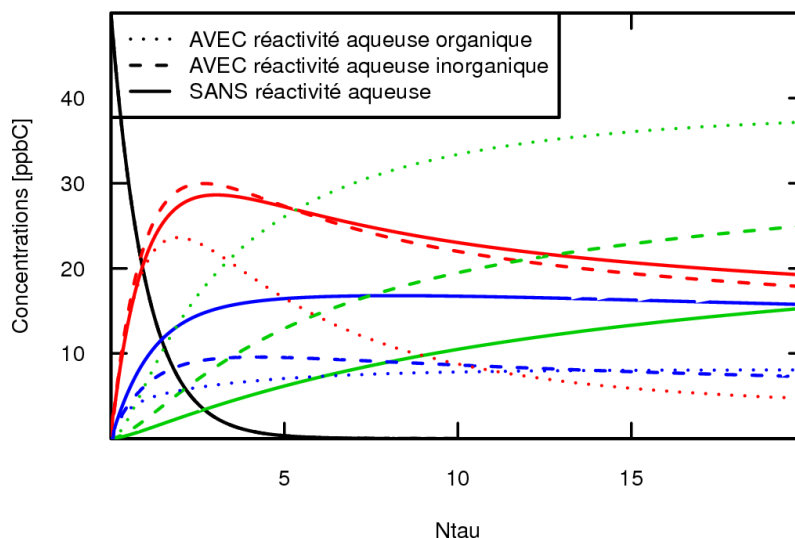


Figure IV.5. — Évolution temporelle de la distribution du carbone organique au cours de l'oxydation de l'isoprène, lorsque la réactivité aqueuse n'est pas activée (lignes continues), lorsque la réactivité aqueuse inorganique est activée (lignes discontinues) et lorsque la réactivité aqueuse organique est activée (lignes pointillées). Le carbone se présente soit sous forme d'isoprène (noir), de carbone secondaire gazeux (rouge) ou aqueux (bleu) ou sous sa forme finale $\text{CO} + \text{CO}_2$ (vert).

effet, ces espèces dominent la distribution du carbone à partir de $N_\tau = 4$ et leur concentration augmente continuellement jusqu'à 37 ppbC à la fin de la simulation.

Pour comprendre ces modifications, il faut étudier la composition détaillée de la matière organique dans les deux phases. Une exploration de la répartition des espèces organiques suivant des critères de longueur de chaîne et fonctions organiques permet d'avoir une idée plus précise des processus qui gouvernent l'oxydation multiphasique des composés organiques. En effet, dans le chapitre précédent, il a été montré que la compétition entre les processus de fragmentation et de fonctionnalisation en phase gazeuse détermine en partie la distribution des espèces organiques entre les deux phases. Il faut désormais explorer l'effet de la réactivité aqueuse sur ces processus.

5.5. Fragmentation des composés organiques secondaires

La figure IV.6 représente l'évolution temporelle de la longueur moyenne des chaînes carbonées. Sans réactivité aqueuse, les espèces dissoutes comportent plus d'atomes de carbone que les espèces gazeuses, en moyenne 1,6 atomes de carbone supplémentaires. Dans

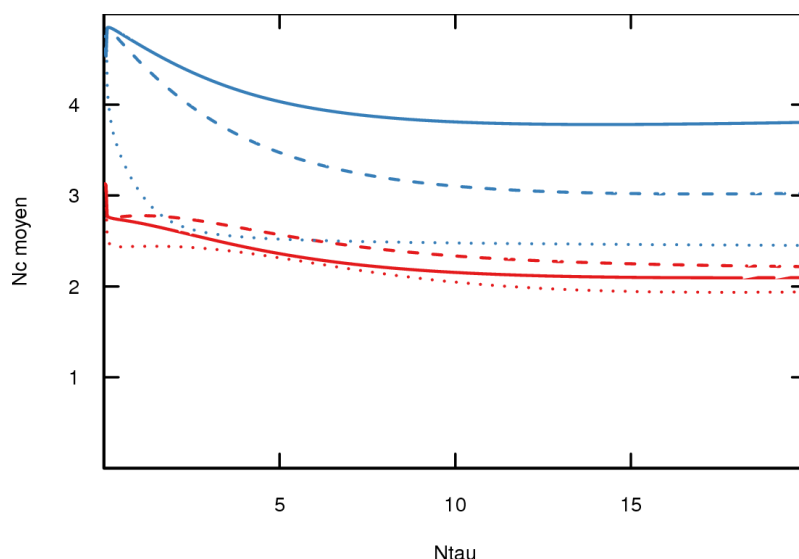


Figure IV.6. — Évolution temporelle de la longueur moyenne des chaînes carbonées au cours de l'oxydation de l'isoprène, lorsque la réactivité aqueuse n'est pas activée (lignes discontinues), lorsque la réactivité aqueuse inorganique est activée (lignes discontinues) et lorsque la réactivité aqueuse organique est activée (lignes pointillées). En rouge pour la phase gazeuse et en bleu pour la phase aqueuse. L'isoprène, CO et CO₂ sont exclus du calcul.

les deux phases la longueur moyenne des chaînes carbonées décroît progressivement pour atteindre un plateau à 2,1 et 3,8 atomes de carbones en phases gazeuse et aqueuse respectivement à $N_\tau = 10$. Lorsque la réactivité aqueuse inorganique est prise en compte, la longueur des chaînes carbonées dissoutes est inférieure à ce qui est simulé sans réactivité aqueuse. La tendance est identique avec une diminution progressive de 4 à 3 atomes de carbone en moyenne. Comparées au cas précédent, les chaînes carbonées gazeuses sont plus longues, d'environ 0,2 atomes de carbone. La réactivité des composés organiques fait chuter très rapidement le nombre d'atomes de carbone moyen en phase aqueuse. Il se stabilise aux environs de deux atomes de carbone à partir de $N_\tau = 3$ jusqu'à la fin de la simulation. Les espèces gazeuse sont en moyenne plus courtes, d'environ 0,2 atomes de carbone. De manière globale, pour un même avancement dans l'oxydation du précurseur, la réactivité aqueuse a pour effet de fragmenter plus efficacement le carbone secondaire. Ceci explique également la production rapide de CO + CO₂ observée sur la figure IV.5.

L'évolution de la distribution du carbone secondaire en fonction de la longueur de la chaîne carbonée est détaillée dans la figure IV.7. Sans réactivité aqueuse, les C₄ sont majoritaires

au début de la simulation (60 % du carbone gazeux secondaire). À partir de $N_\tau = 3$, ils sont progressivement consommés pour laisser place aux C_3 et C_2 . Après $N_\tau = 7$, les composés à deux atomes de carbone constituent la majorité de la matière organique gazeuse (53% du carbone secondaire gazeux total à la fin de la simulation). En phase aqueuse, la distribution des longueurs de chaînes est relativement stable à partir de $N_\tau = 10$. Les C_5 forment la majorité du carbone secondaire dissout (65 %), le reste du carbone étant réparti entre C_4 et C_2 (14 % et 12 % respectivement).

La réactivité inorganique aqueuse modifie marginalement la distribution des composés organiques en phase gazeuse. L'évolution des C_5 , C_4 et C_3 gazeux est identique au cas précédent tandis que les C_2 représentent 65 % des espèces gazeuses à la fin de la simulation (soit une augmentation de 12 %). En phase aqueuse, si les tendances sont semblables à la simulation précédente, les contributions relatives des différentes longueurs de chaînes diffèrent. Les C_5 représentent ainsi la majorité du carbone dissous initialement jusqu'à $N_\tau = 10$ et se stabilisent à 40 % jusqu'au terme de la simulation. La contribution des C_4 est similaire au cas précédent tandis que les proportions de C_3 et de C_2 sont approximativement doublées. L'activation de la réactivité des composés organiques dissous modifie la distribution des longueurs de chaînes carbonées dans les deux phases. Les C_5 sont prépondérants au début de la simulation et représentent 85 % du carbone dissous. Puis ils sont rapidement fragmentés, permettant la formation d'espèces plus courtes et à partir de $N_\tau = 2$, les C_2 et les C_3 deviennent majoritaires, représentant à la fin de la simulation l'intégralité de la matière organique dissoute. En phase gazeuse, les composés à cinq atomes de carbones sont très rapidement consommés et ne sont jamais présents en quantités significatives. Les C_4 dominent initialement la distribution des composés gazeux, de 70 % au début de la simulation pour chuter à 5 % à la fin. La proportion de C_3 reste relativement constante pendant toute la simulation, entre 2 et 10 %. La part de composés à deux atomes de carbone augmente progressivement de 0 % du carbone secondaire gazeux total initial à 80 % du total à $N_\tau = 20$.

Comme montré au chapitre précédent, la seule prise en compte de la dissolution des COV

hydrosolubles entraîne un stockage en phase aqueuse des composés à longue chaîne. La chimie inorganique aqueuse contribue indirectement à accentuer la fragmentation des composés organiques formés lors de l'oxydation progressive de l'isoprène. En effet, la concentration de radicaux HO_2 est réduite d'un facteur 6 par la réactivité aqueuse alors que la concentration de NO n'est réduite que de 20 %. Ceci influence l'évolution des radicaux peroxy (RO_2) puisqu'une plus grande proportion d'entre eux suit la voie de réaction avec NO, qui conduit à la formation de radicaux alcoyles (RO) et donc à la fragmentation du squelette carboné. Les composés les plus longs sont donc moins représentés en phase aqueuse et les composés fragmentés contribuent à augmenter la représentation des espèces à chaînes courtes dans les deux phases ainsi qu'à accentuer la production de CO et de CO_2 . La réactivité des espèces organiques dissoutes entraîne une consommation rapide des espèces longues auparavant stockées dans l'eau. Dans le mécanisme utilisé, l'évolution des radicaux alcoyles dissous ne peut mener qu'à la rupture de liaisons C–C (le mécanisme ne présentant ni isomérisations, ni réaction avec O_2 en phase aqueuse). La réactivité aqueuse se traduit donc par une fragmentation accrue des composés organiques secondaires, ce qui explique également une production plus importante de CO et de CO_2 .

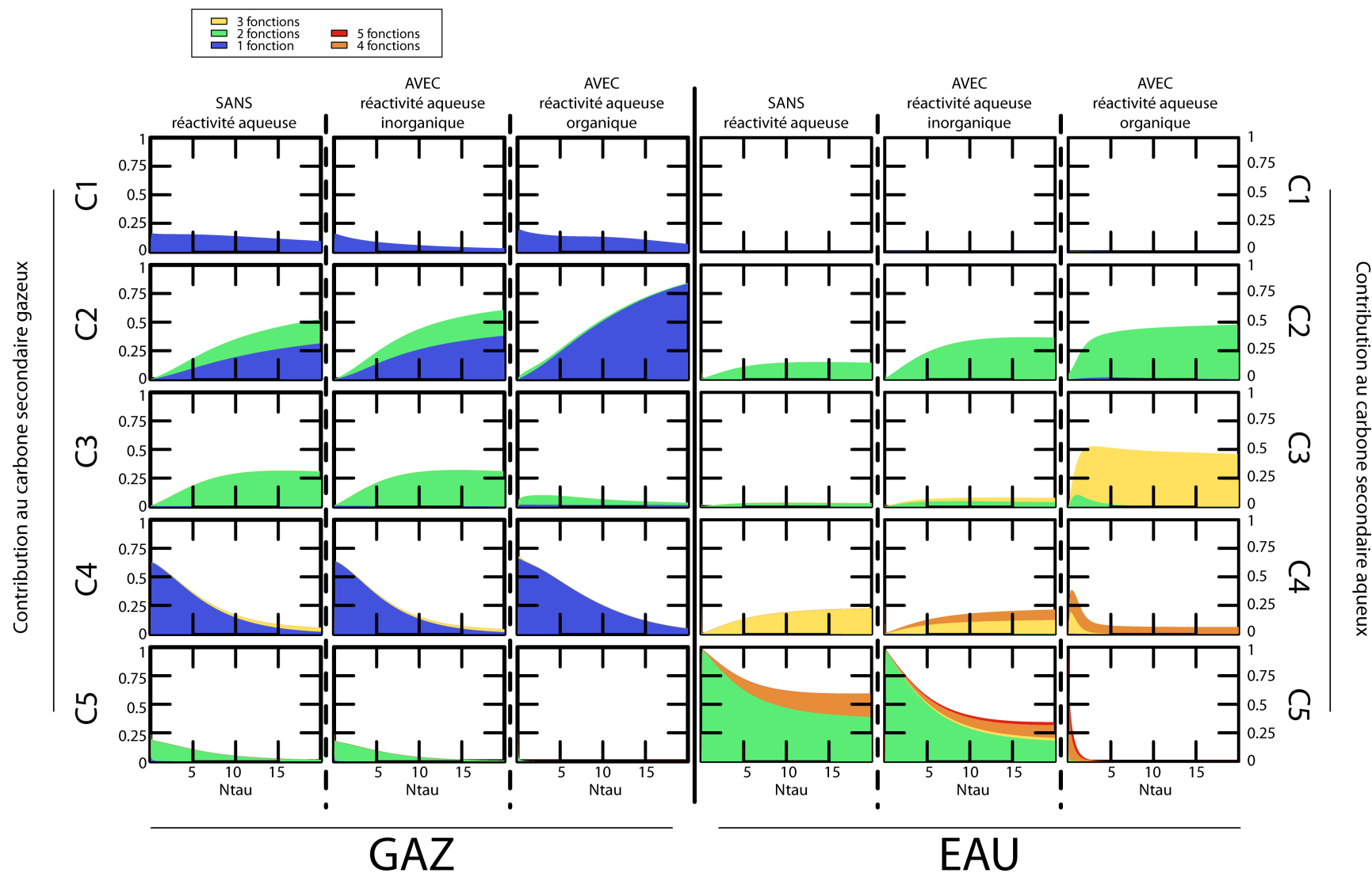


Figure IV.7. – Distribution du carbone organique en fonction de la longueur de chaîne et du nombre de fonctions. Chaque ligne correspond à une longueur de chaîne donnée, de haut en bas : C₁, C₂, C₃, C₄ et C₅. Les trois colonnes de gauche décrivent la phase gazeuse et les trois colonnes de droite, la phase aqueuse. Les première et quatrième colonnes concernent la simulation sans la réactivité aqueuse ; les deuxième et cinquième colonnes concernent la simulation avec la seule réactivité aqueuse des composés inorganiques ; les troisième et sixième colonnes concernent la simulation intégrant la réactivité des composés organiques dissous.

5.6. Fonctionnalisation des chaînes organiques

La figure IV.7 présente également l'évolution temporelle de la distribution du nombre de fonctions organiques en fonction de la longueur de chaîne, pour les trois simulations étudiées. Tout d'abord, sans réactivité aqueuse, les espèces gazeuses sont majoritairement difonctionnelles. Les C_2 sont mono- et difonctionnels dans des proportions semblables. Les C_3 sont tous difonctionnels alors que les C_4 sont monofonctionnels. Enfin, les C_5 portent deux fonctions pendant toute la simulation. La matière organique dissoute reflète ce qui est produit dans la phase gazeuse : elle est également composée majoritairement de composés difonctionnels. En général, la solubilité d'une espèce augmente avec le nombre de fonctions portées. Ainsi, seuls les C_2 et C_3 à deux fonctions sont présents dans l'eau. De la même manière, les C_4 dissous sont tous trifonctionnels. Comme en phase gazeuse, les C_5 sont principalement difonctionnels et les C_5 à quatre fonctions sont uniquement présents en phase aqueuse. Les espèces très fonctionnalisées étant les plus solubles, lorsqu'elles sont produites par la réactivité gazeuse, elles sont directement dissoutes en phase aqueuse. Elles y restent inertes et s'accumulent progressivement.

Lorsque la réactivité aqueuse des composés organiques est activée, le carbone gazeux est dominé par les composés monofonctionnels. Les espèces dissoutes sont au contraire plus fonctionnalisées par la réactivité aqueuse. Les C_2 , C_3 et C_4 portent une fonction sur chaque atome de carbone. La réactivité aqueuse a donc tendance à réduire la fonctionnalisation des composés gazeux et augmenter la fonctionnalisation des composés dissous.

5.7. Nature des fonctions organiques

La figure IV.8 présente la nature des fonctions organiques formées dans les deux phases au cours des deux simulations étudiées. Les figures tracent le rapport $R_{OF/C}$, qui correspond au nombre de groupements fonctionnels par atome de carbone :

$$R_{OF/C} = \frac{\sum_i n_i^{OF} C_i}{\sum_i n_i^C C_i} \quad (IV.9)$$

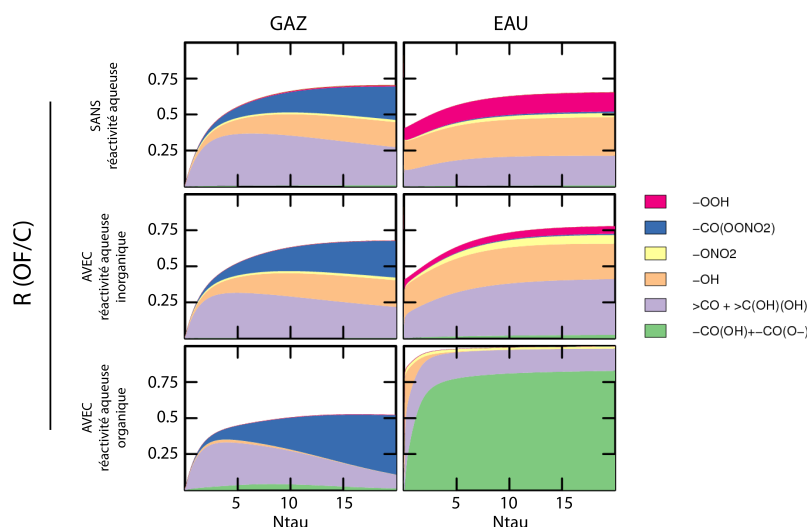


Figure IV.8. — Évolution temporelle de la distribution des fonctions organiques ($R_{OF/C}$) en phase gazeuse (colonne de gauche) et en phase aqueuse (colonne de droite), lorsque la réactivité aqueuse n'est pas prise en compte (ligne du haut), lorsque seule la réactivité inorganique est prise en compte (ligne du milieu) et lorsque la réactivité des composés dissous est activée (ligne du bas).

OF est une fonction organique donnée, C_i est la concentration de l'espèce i dans la phase considérée. n_i^{OF} et n_i^C sont le nombre de fonctions organiques OF et le nombre d'atomes de carbone de l'espèce i , respectivement.

Lorsqu'il n'y a pas de réactivité aqueuse, la phase gazeuse est composée de carbonyles, de peroxyacylnitrates (PANs) et d'alcools avec des degrés de substitution de 25 %, 25 % et 15 % par atome de carbone respectivement à la fin de la simulation. La phase aqueuse comporte des carbonyles (21 %) et alcools (27 %). Les hydroperoxydes et les nitrates sont également représentés en phase aqueuse (15 % et 2 % respectivement). La réactivité des composés inorganiques dissous entraîne principalement une réduction de moitié de la quantité d'hydroperoxydes dissous au profit des nitrates. La proportion des carbonyle augmente pour atteindre un degré de substitution de 42 %. Ceci entraîne également une augmentation du taux de fonctionnalisation global en phase aqueuse, de 70 % à 75 %. Cette modification dans la répartition entre hydroperoxydes et nitrates peut s'expliquer par la même raison qui explique l'augmentation de la fragmentation, c'est à dire un changement de régime chimique. En effet, la concentration de radicaux HO_2 est réduite d'un facteur 6 entre la première simulation sans réactivité aqueuse et la deuxième simulation incluant la réacti-

tivité aqueuse inorganique. Cette réduction peut faire passer le système d'un régime bas-NO_x dans lequel la production d'hydropéroxydes est favorisée, à un régime de NO_x intermédiaire qui favorise la voie d'évolution des radicaux peroxydes en nitrates par réaction NO.

La réactivité des composés organiques en phase aqueuse entraîne une augmentation massive de la proportion d'acides carboxyliques en phase aqueuse. Les alcools dissous sont rapidement consommés et après cinq temps de vie du précurseur, 80 % des atomes de carbone portent une fonction acide carboxylique et le reste porte une fonction carbonylée. En phase gazeuse, les composés organiques secondaires portent initialement des fonctions carbonylées, (25 % des atomes de carbone à $N_T = 3$). La proportion de carbonyles chute progressivement jusqu'à 10 % à la fin de la simulation. Les PANs deviennent au cours de la simulation une proportion de plus en plus importante des fonctions organiques portées par les COV (40 % à la fin de la simulation) : la basse température choisie est responsable de cette accumulation, le seul puits de PAN étant la décomposition thermique. La formation d'acides carboxyliques en phase aqueuse est reflétée dans la composition de la phase gazeuse, où jusqu'à 5 % des atomes de carbone portent une fonction acide carboxylique. L'activation de la réactivité aqueuse entraîne une réduction de la fonctionnalisation en phase gazeuse à environ 50 %. À l'opposé, la domination des acides carboxyliques en phase aqueuse augmente la fonctionnalisation jusqu'à 100 %.

5.8. Espèces majoritaires

La figure IV.9 représente la contribution des espèces majoritaires dans chacune des deux phases pour les trois simulations étudiées. L'intégration de la réactivité aqueuse réduit le nombre d'espèces nécessaires pour représenter la totalité du carbone secondaire dans les deux phases. Ainsi, les 10 espèces majoritaires ne représentent en moyenne que 82 % du carbone gazeux et 48 % du carbone dissous quand la réactivité aqueuse n'est pas prise en compte. La réactivité inorganique aqueuse augmente la représentativité des 10 espèces majoritaires à 86 % pour la phase gazeuse et 65 % pour la phase aqueuse. L'ajout des réactions des composés organiques dissous augmente encore la domination des 10 espèces

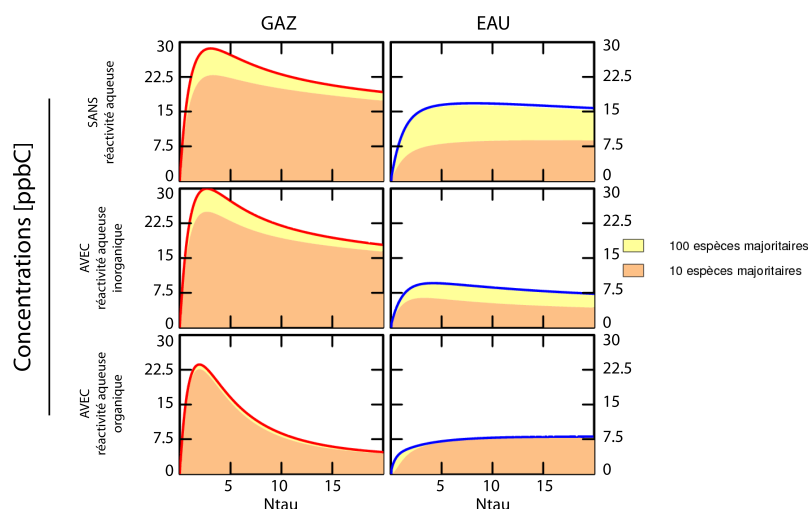


Figure IV.9. — Évolution temporelle de la contribution des espèces majoritaires au carbone secondaire gazeux (colonne de gauche) et aqueux (colonne de droite), lorsque la réactivité aqueuse n'est pas prise en compte (ligne du haut), lorsque seule la réactivité inorganique est prise en compte (ligne du milieu) et lorsque la réactivité des composés dissous est activée (ligne du bas).

majoritaires dans les deux phases : 93 % en phase gazeuse et 78 % en phase aqueuse. Enfin, dans tous les cas, 100 espèces suffisent à représenter l'intégralité du carbone secondaire dans chacune des deux phases.

Ces espèces dominantes sont recensées dans le tableau IV.7. En phase gazeuse, pour les trois simulations, les espèces attendues sont bien présentes : le PAN, la méthacroléine, la méthylvinylcétone et le méthylglyoxal sont des espèces qui ont été détectées comme des produits secondaires issus de l'oxydation de l'isoprène (voir par exemple Paulot *et al.* (2009a)). Ils correspondent aux C₃ et C₂ mono et difonctionnels identifiés précédemment. Les espèces majoritaires en phase gazeuse sont semblables pour les trois simulations : six espèces sont communes aux dix espèces majoritaires (top 10) de chacune des trois simulations et trois autres sont représentées dans deux des trois simulations. En phase aqueuse, les différences sont très marquées d'une simulation à l'autre. Aucune espèce n'est commune aux trois simulations. Par exemple, le glyoxal, majoritaire dans les deux simulations sans réactivité organique aqueuse n'est plus présent dans le top 10 de la dernière simulation (il est à la 12^e place).

Comme l'ont montré les paragraphes précédents, les espèces dissoutes sont plus longues et

plus fonctionnalisées que les espèces gazeuses. La réactivité aqueuse organique forme en phase aqueuse des espèces plus courtes et plus fonctionnalisées.

SANS		AVEC		AVEC	
réactivité aqueuse		réactivité aqueuse inorganique		réactivité aqueuse organique	
GAZ	EAU	GAZ	EAU	GAZ	EAU

Tableau IV.7.: Les 10 espèces majoritaires en phases gazeuses et aqueuses pour les trois simulations étudiées. Les espèces sont classées de haut en bas par ordre décroissant d'importance.

5.9. Acides carboxyliques

■ Les acides majoritaires en phase aqueuse

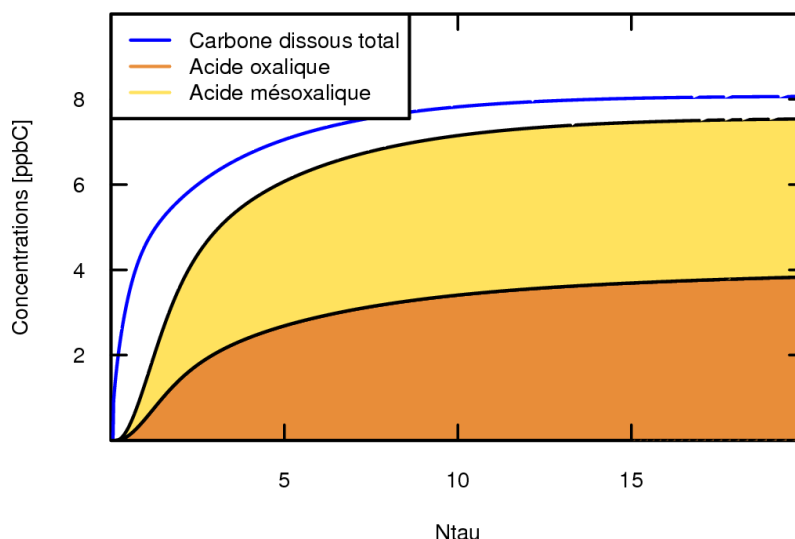


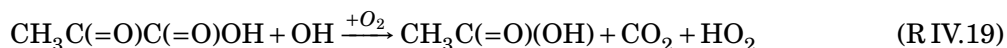
Figure IV.10. — Évolution temporelle des contributions de l'acide oxalique (orange) et de l'acide mésoxalique (jaune) au carbone dissous total (bleu).

Dans nos simulations, deux acides dicarboxyliques sont particulièrement importants. La figure IV.10 présente la contribution de l'acide oxalique ($\text{C}(=\text{O})(\text{OH})\text{C}(=\text{O})\text{OH}$) et de l'acide mésoxalique ($\text{C}(=\text{O})(\text{OH})\text{C}(=\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{OH}$) au carbone organique total dissous. Ces acides sont présents dans des proportions semblables et constituent la majorité du carbone dissous à partir de $N_\tau = 2$. Ils contribuent à hauteur de 80 % à la matière organique dissoute. Cela explique la domination en phase aqueuse des espèces à deux ou trois atomes de carbone, substitués majoritairement par des acides carboxyliques et des cétones dans nos simulations.

Ces proportions sont largement supérieures à ce qui a été mesuré ou simulé jusqu'à présent. Des mesures de terrain ont détecté les acides carboxyliques comme des constituants majeurs du contenu soluble des aérosols organiques (voir par exemple Sorooshian *et al.* (2007); Kawamura *et al.* (2010)). Ainsi, de récentes mesures en Chine (Kawamura *et al.* (2013)) mettent en évidence des concentrations importantes d'acides carboxyliques multifonctionnels, principalement des acides dicarboxyliques comme les acides oxalique, malo-

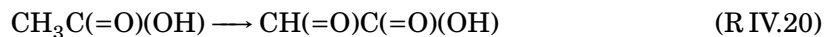
nique ($\text{C}(=\text{O})(\text{OH})\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OH}$) et succinique ($\text{C}(=\text{O})(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OH}$), mais aussi des acides oxocarboxyliques et hydroxycarboxyliques. Les diacides représentent en particulier 4 à 6 % du carbone soluble total, avec des concentrations de l'ordre de quelques $\mu\text{g m}^{-3}$. Sans expliciter leurs mécanismes de formation, Kawamura *et al.* (2013) montrent que ces diacides sont formés lors du vieillissement chimique de l'aérosol aqueux dans les masses d'air provenant de lieux d'émission ruraux et urbains. Des mesures similaires en Tanzanie (Mkoma et Kawamura (2013)) indiquent également des proportions de diacides de l'ordre de 1 à 6 % du carbone organique soluble, principalement les acides oxalique, succinique et malonique. La production de ces acides est attribuée d'une part aux feux de biomasse, et d'autre part à la photochimie. Le fait que la production d'acides soit favorisée en saison sèche renforce l'hypothèse de sources secondaires liée à la photochimie.

Des études ont cherché à déterminer la source de ces acides, puisque les connaissances actuelles en chimie gazeuse atmosphérique ne peuvent pas expliquer leur formation dans de telles quantités. Les études mécanistiques et les modèles de Ervens *et al.* (2004), Warneck (2005), Lim *et al.* (2005), Altieri *et al.* (2006), Carlton *et al.* (2007) ou encore Tilgner et Herrmann (2010) proposent la chimie aqueuse comme une voie possible de formation de l'acide oxalique, et des acides dicarboxyliques en général. En intégrant une paramétrisation issue d'expériences en chambre de simulation, le modèle 3D global de Myriokefalitakis *et al.* (2011) montre par exemple que la chimie aqueuse pourrait contribuer à hauteur de 2 Tg an^{-1} à la production annuelle d'acide oxalique (estimée à 13–24 Tg an^{-1} par la même étude). Le schéma généré par GECKO-A retrouve par exemple le mécanisme de formation de l'acide oxalique à partir de l'acide pyruvique proposé par Lim *et al.* (2005); l'hydrogène acide est arraché par OH, ce qui cause la décarboxylation de l'acide pyruvique en acide acétique :



L'acide acétique, par arrachement d'un atome d'hydrogène sur l'atome de carbone primaire, forme un radical peroxy qui peut ensuite se décomposer en acide glyoxylique, parmi

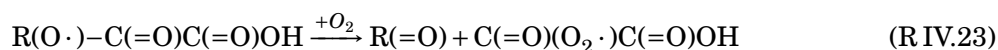
d'autres produits stables :



La forme hydratée de l'acide glyoxylique peut alors réagir avec OH. L'arrachement d'un atome d'hydrogène sur la fonction gem-diol mène alors à la formation d'un hydroxyalkyle, qui peut alors se stabiliser en acide oxalique :



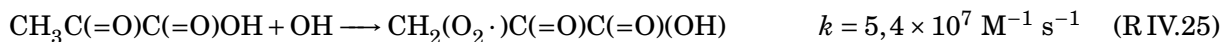
Cependant cette voie d'évolution est fortement minoritaire dans notre mécanisme. La SAR de Minakata *et al.* (2009) estime en effet que l'arrachement de l'hydrogène acide de l'acide pyruvique est environ 50 fois moins rapide que l'arrachement d'un hydrogène sur l'atome de carbone primaire. L'étude du mécanisme généré par GECKO-A montre que de manière générale, la combinaison de l'abondance des carbonyles et de la faible réactivité des fonctions acides carboxyliques facilite la formation de l'acide oxalique. Ainsi, le mécanisme généré par GECKO-A recense environ 360 voies de formation de l'acide oxalique et 150 voies de formation pour l'acide mésoxalique. Pour l'acide oxalique, les réactions de décomposition des alcoxyles suivantes sont prépondérantes :



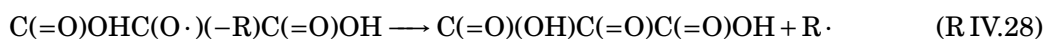
Le radical peroxyyle formé est rapidement stabilisé en acide carboxylique et forme l'acide oxalique :



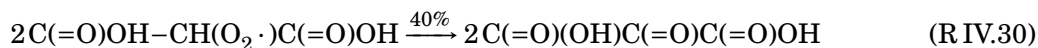
Cette voie de formation de l'acide oxalique est la plus significative pour l'acide pyruvique, suivant :



En ce qui concerne l'acide mésoxalique, la structure ramifiée de l'isoprène permet la fragmentation de radicaux alcoyles de ce type :



$\text{R}\cdot$ étant un fragment à un ou deux atomes de carbone. L'oxydation de l'acide malonique peut également mener à l'acide mésoxalique :



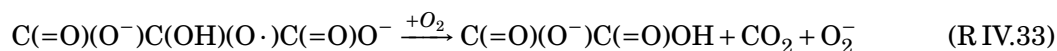
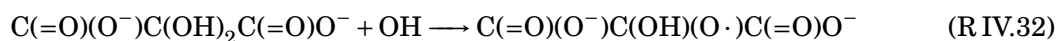
Les acides oxalique et mésoxalique possèdent peu de puits dans le mécanisme. Dans la version actuelle du protocole, ces acides peuvent réagir avec OH, s'hydrater et se dissocier. Ils sont trop solubles pour retourner en phase gazeuse et y réagir (par exemple $H_{\text{acideoxalique}}^{\text{eff}} \approx 7 \times 10^6 \text{ M atm}^{-1}$). L'acide oxalique est décomposé en CO_2 après un arrachement d'hydrogène :



Cette réaction est très lente ($k = 1,4 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). De plus, au pH de la simulation (pH = 4,5) l'acide oxalique est entièrement dissocié en oxalate. La réaction précédente est en pratique inexistante. L'ion oxalate ($\text{C}(=\text{O})(\text{O}^-)\text{C}(=\text{O})\text{O}^-$) ne présente quant à lui aucun puits dans notre mécanisme.

L'acide mésoxalique est presque exclusivement représenté par sa forme mésoxalate hydra-

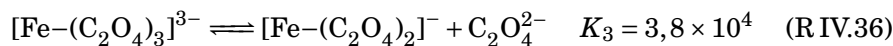
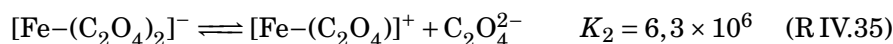
tée $(\text{C}(=\text{O})(\text{O}^-)\text{C}(\text{OH})_2\text{C}(=\text{O})\text{O}^-)$. Par conséquent, dans notre mécanisme, sa seule voie de destruction significative est la réaction suivante :



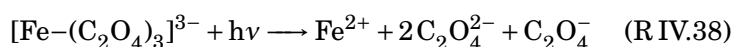
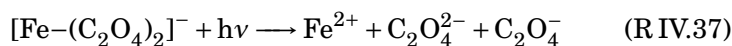
Cette réaction n'est cependant pas suffisamment efficace pour éliminer l'acide mésoxalique au cours de la simulation. Même si la vitesse de cette réaction était sous estimée, la répartition du carbone secondaire entre les phases resterait la même puisque l'acide mésoxalique est décomposé en acide oxalique.

L'absence de puits pour les ions carboxylates dans le protocole d'oxydation aqueuse peut être la raison pour laquelle les acides oxaliques et mésoxaliques s'accumulent en phase aqueuse.

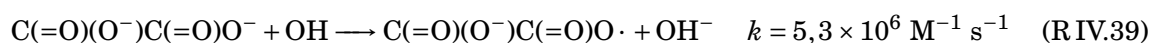
L'oxalate peut néanmoins être complexé avec le fer suivant (Zuo et Hoigné (1994)) :



Les complexes fer-oxalate sont rapidement photolysés en CO_2 avec un temps de vie de l'ordre de quelques minutes suivant (Zuo et Hoigné (1994)) :



Selon Zuo et Hoigné (1994), l'ion oxalate peut aussi réagir par un transfert d'électron selon d :

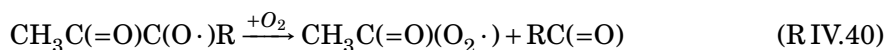


Le radical formé peut ensuite se décomposer en CO_2 . Cette réaction pourrait être généralisée à tous les ions carboxylates. Elle est cependant très lente.

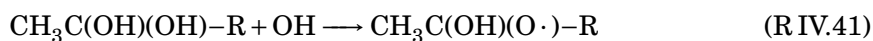
Ces deux voies réactionnelles ne sont pas encore intégrées dans le protocole. L'absence de représentation de ces puits empêche donc une production supplémentaire de CO_2 . Cela ne devrait pas modifier l'impact de la réactivité aqueuse sur le carbone secondaire gazeux puisque les diacides sont très solubles et ne sont pas représentés en phase gazeuse.

■ Les acides majoritaires en phase gazeuse

Les acides carboxyliques qui apparaissent en phase gazeuse lorsque la réactivité aqueuse organique est activée ne sont pas les diacides majoritaires dans l'eau. Il s'agit en fait de monoacides, principalement l'acide acétique et dans une moindre mesure l'acide glyoxylique ($\text{CH}(=\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{OH}$) (voir tableau IV.7). Ces acides sont modérément solubles ($H_{\text{CH}_3\text{CO}(\text{OH})}^{\text{eff}} \approx 10^3 \text{ M atm}^{-1}$), ils sont donc transférés vers la phase gazeuse lorsqu'ils sont produits en phase aqueuse. Dans nos simulations, les voies de formation de l'acide acétique en phase aqueuse procèdent selon deux mécanismes possibles. Le premier implique la fragmentation d'un radical alcoxyle portant une cétone en α suivant par exemple :



R est une chaîne carbonée quelconque. Le radical peroxy se stabilise rapidement en acide acétique. Les carbonyles hydratés sont aussi susceptibles de former l'acide acétique, comme dans l'exemple suivant :



La fragmentation de l'alcoxyle forme ensuite l'acide acétique :



Ces sources aqueuses sont donc suffisamment importantes pour permettre un transfert conséquent d'acides vers la phase gazeuse. Puisque les puits de ces espèces sont représentés, il est possible de conclure que la chimie aqueuse est une source d'acides carboxyliques en

phase gazeuse. Cependant, il faut noter que ces acides apparaissent progressivement et le maximum n'est atteint qu'après 7 temps de vie du précurseur. Il faudra à l'avenir mener des tests pour vérifier que la production d'acide acétique est suffisamment rapide pour avoir lieu durant des événements nuageux plus réalistes, donc plus courts.

■ Conclusion sur les acides

Pour conclure, la prise en compte de l'oxydation multigénérationnelle des composés poly-fonctionnels permet de simuler une production significative d'acides dans les deux phases. L'accumulation des multiples sources introduites par le schéma explicite permet de former efficacement ces acides. Néanmoins, il faut retenir que le protocole d'oxydation en phase aqueuse ne permet pas encore d'écrire les réactions de destruction pour les diacides à chaîne courte.

6. Tests de sensibilité

6.1. Sensibilité à la concentration de NO_x

Les résultats du chapitre précédent ont montré que la répartition du carbone organique dans les deux phases dépendait fortement du contenu en NO_x. En effet, une charge de NO_x différente modifie la spéciation et donc la solubilité des espèces formées en phase gazeuse. Le test qui suit vise à examiner la sensibilité à la concentration en NO_x lorsque la réactivité aqueuse est simulée. La simulation précédente pour laquelle la réactivité aqueuse des composés organiques et inorganiques est activée sert ici de référence (NO_x = 1 ppb). Deux autres simulations ont été menées, pour lesquelles seul le contenu en NO_x change d'un facteur 10 : un contenu plutôt faible en NO_x (NO_x = 0,1 ppb) est maintenu dans l'une des simulations, et un contenu plus élevé en NO_x est maintenu dans l'autre simulation (NO_x = 10 ppb).

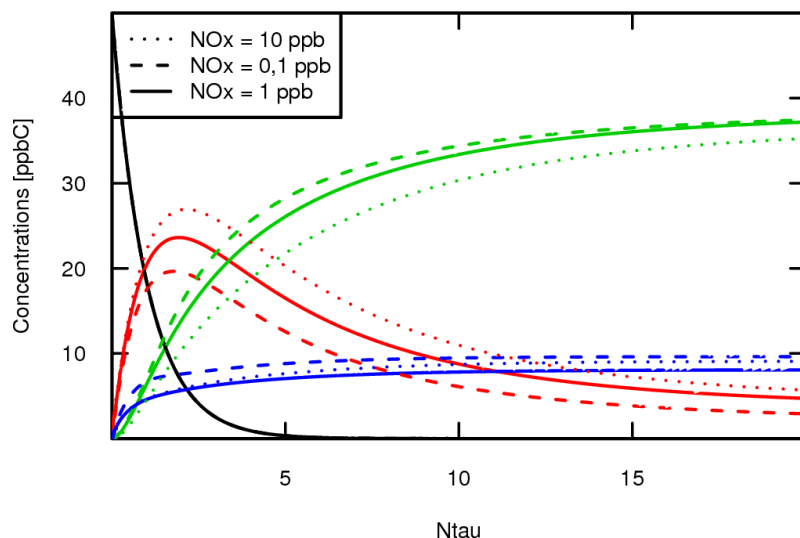


Figure IV.11. – Évolution temporelle de la distribution du carbone organique au cours de l'oxydation de l'isoprène pour différentes concentrations de NOx : 0,1 ppb (lignes continues), 1 ppb (lignes discontinues), 10 ppb (lignes pointillées). En noir, les concentrations d'isoprène ; en rouge, le carbone organique secondaire gazeux ; en bleu, le carbone organique secondaire aqueux et en vert, CO + CO₂

■ Répartition du carbone

La figure IV.11 présente l'évolution de la répartition du carbone pour les trois conditions de NOx. Comparé au cas de référence (NOx = 1 ppb), la réduction des NOx entraîne une réduction de la concentration de carbone organique gazeux. Le maximum n'est plus que de 20 ppbC à $N_\tau = 2$. La décroissance du carbone suit la même tendance que le cas de référence pour atteindre un minimum final de 3,5 ppbC. La quantité de matière organique dissoute augmente légèrement. La production initiale est plus rapide à bas NOx, un palier à 7 ppbC étant atteint à $N_\tau = 1$. Comme dans le cas de référence, la concentration de carbone aqueux stagne jusqu'à la fin de la simulation où elle atteint un maximum de 9,7 ppbC. Si la production de carbone final (CO + CO₂) est un peu plus rapide, elle s'achève tout de même à une concentration maximale identique à la simulation de base.

Les tendances inverses sont simulées quand la concentration de NOx est décuplée. Le carbone secondaire gazeux atteint un maximum à 27 ppbC, plus élevé qu'en NOx intermédiaire, et sa décroissance est légèrement plus rapide puisqu'elle se termine à une concentration de 5,5 ppbC, très proche du cas de référence. La production de carbone secondaire

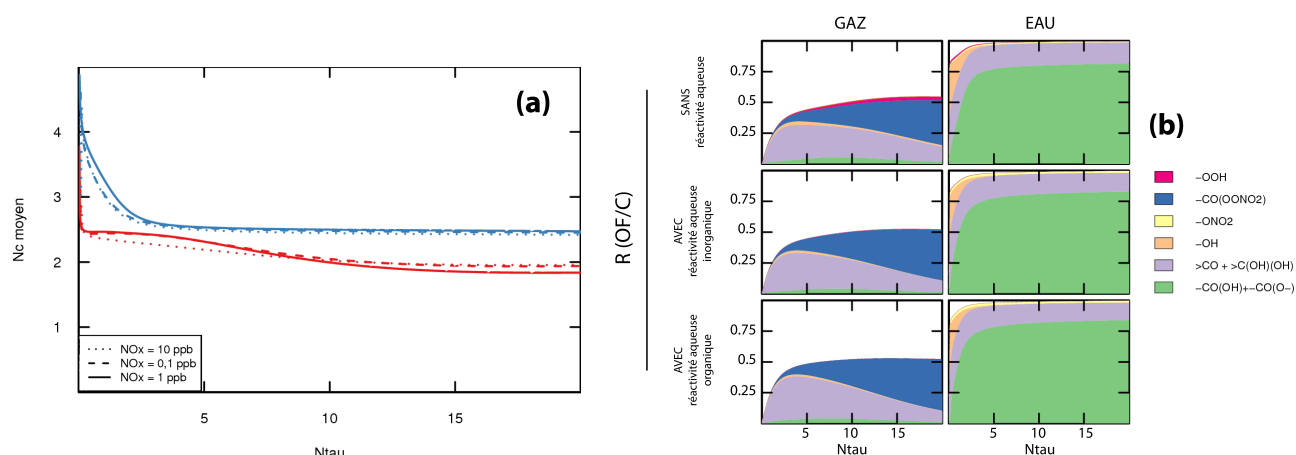


Figure IV.12. — (a) : Évolution temporelle de la longueur moyenne des chaînes carbonées en phase gazeuse (rouge) et en phase aqueuse (bleu) pour les concentrations en NO_x suivantes : 0,1 ppb (lignes continues), 1 ppb (lignes discontinues) et 10 ppb (lignes pointillées). (b) : Évolution temporelle de la distribution des fonctions organiques ($R_{OF/C}$) en phase gazeuse (colonne de gauche) et en phase aqueuse (colonne de droite), pour un contenu en NO_x de 0,1 ppb (ligne du haut), 1 ppb (ligne du milieu) et 10 ppb (ligne du bas).

dissous est similaire à la simulation de base, avec une différence finale de 1 ppbC. À l'inverse du cas à bas NO_x , la production de carbone final ($CO + CO_2$) est plus lente dans cette simulation et elle aboutit à une concentration maximale de 35 ppbC, soit 2 ppbC de moins que dans les autres simulations.

Les profils temporels et les ordres de grandeurs simulés pour les trois simulations restent globalement similaires, malgré une variation de NO_x sur deux ordres de grandeur. En particulier, il semble que le contenu en NO_x ait peu d'influence sur la quantité de matière dissoute, les différences se jouant sur la répartition entre carbone secondaire gazeux et $CO + CO_2$. Ceci s'oppose aux résultats du chapitre précédent, qui montraient une forte dépendance de la quantité de matière organique dissoute au contenu en NO_x .

■ Fragmentation et fonctionnalisation

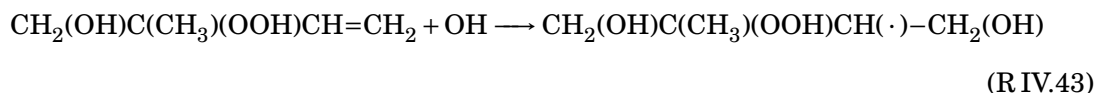
La figure IV.12(a) présente l'évolution des longueurs de chaînes moyennes dans les trois cas. La variation de la concentration en NO_x a très peu d'influence sur la fragmentation des composés organiques dans les deux phases. En phase gazeuse, la simulation à fort NO_x fragmente légèrement plus que les autres simulations, jusqu'à $N_{\tau} = 7,5$. Ensuite, c'est la simulation à bas NO_x qui fragmente le plus efficacement. Jusqu'à $N_{\tau} = 3$, les simulations

à bas et fort NOx fragmentent légèrement plus en phase aqueuse que la simulation de référence, puis les trois simulations ont la même longueur de chaîne carbonée dissoute jusqu'à $N_T = 20$

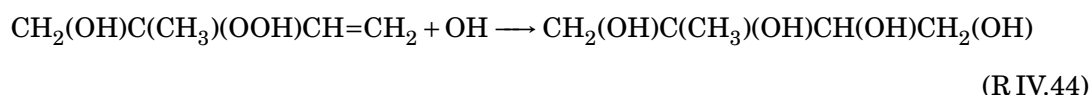
La figure IV.12(b) représente la distribution des fonctions organiques dans les deux phases. Il apparaît que du point de vue de la fonctionnalisation, les trois simulations se comportent de manière identique. L'évolution des taux de substitution est similaire dans les trois cas. Il faut noter toutefois une faible augmentation du nombre de fonction alcools, ainsi que l'apparition des fonctions hydroperoxydes dans le cas où NOx = 0,1 ppb, ceci dans des proportions anecdotiques ($\approx 1\%$).

Cette absence de sensibilité aux NOx, en particulier l'absence de représentation significative des hydroperoxydes pour des faibles concentrations de NOx est surprenante. Pour comprendre l'origine de ce résultat, une simulation supplémentaires a été menée : le contenu en NOx est maintenu à 0,1 ppb et seule la réactivité des composés inorganiques est prise en compte en phase aqueuse. Dans cette configuration, des espèces portant des fonctions hydroperoxydes sont présentes en proportions significatives (en moyenne 11,5 % des atomes de carbones). De plus, la concentration de radicaux HO₂ est similaire à celle qui est simulée lorsque la réactivité des composés organiques est intégrée dans le modèle. La disparition des hydroperoxydes ne semble donc pas liée à la modification des concentrations d'oxydants causée par la réactivité aqueuse.

Le tableau IV.7 (p. 150) montrait que, lorsque la réactivité aqueuse n'est pas activée, quatre des sept hydroperoxydes majoritaires en phase aqueuse sont des hydroxy-hydroperoxydes portant encore une double liaison (les 3^e, 5^e, 8^e et 9^e de la liste). Or, après la mise en évidence de la formation d'époxydes à partir d'hydroperoxydes par Paulot *et al.* (2009b), nous avons intégré le mécanisme de formation et de dégradation de ces époxydes dans le générateur (voir figure III.5, p. 70). Lorsque la réactivité aqueuse est intégrée dans le mécanisme, les hydroperoxydes insaturés majoritaires subissent une addition d'OH sur la double liaison dix fois plus rapide que l'arrachement d'hydrogène selon la SAR de Minakata *et al.* (2009) suivant par exemple :



avec $k = 1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. L'espèce produite donne alors un époxyde qui s'hydrate en un tétrol suivant le mécanisme décrit figure III.5. Ces étapes sont supposées très rapides et ne donnent lieu à aucun intermédiaire réactionnel dans le mécanisme généré, ce qui donne par exemple :



Dans ces conditions, l'activation de la réactivité aqueuse entraîne une dégradation très rapides des hydroperoxydes dissous, qui s'accumulaient dans les simulations dépourvues de chimie organique aqueuse. La voie naturelle de dégradation des alcools de ce type est de former des carbonyles et des acides. Ceci explique alors que, quelque soient les conditions de NO_x, les fonctions majoritaires sont les acides et les carbonyles en phase aqueuse et les PANs et les carbonyles en phase gazeuse.

■ Conclusion

L'impact des NO_x ne se ressent que sur la phase gazeuse et la vitesse de formation de CO et CO₂. La production de carbonyles et de PANs est toujours favorisée en phase gazeuse. Comme elles ne dépendent pas du contenu en NO_x, la fonctionnalisation et la fragmentation induites par la réactivité aqueuse ne sont pas modifiées. Le devenir des hydroperoxydes en phase aqueuse explique la disparition très rapide de ces espèces, même à bas NO_x. Contrairement au résultat du chapitre précédent, la réactivité aqueuse rend donc le carbone dissous peu sensible à la quantité de NO_x présents.

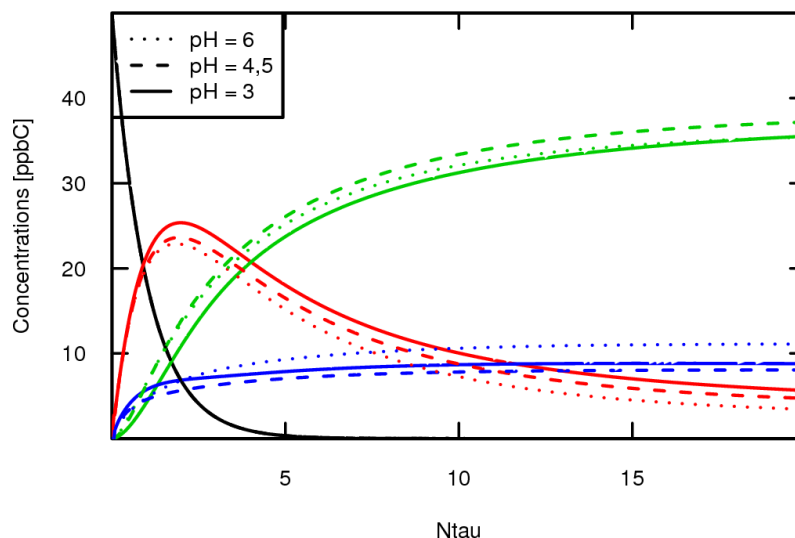


Figure IV.13. – Évolution temporelle de la distribution du carbone organique au cours de l'oxydation de l'isoprène pour différents pH : 3 (lignes continues), 4,5 (lignes discontinues) et 6 (lignes pointillées). En noir, les concentrations d'isoprène ; en rouge, le carbone organique secondaire gazeux ; en bleu, le carbone organique secondaire aqueux et en vert, CO + CO₂.

6.2. Sensibilité au pH

Puisque les acides représentent une part importante de la matière organique formée en phase aqueuse, nous avons examiné la sensibilité du système au pH. Ainsi, trois simulations sont comparées, à des pH représentatifs de ce qui est mesuré dans l'atmosphère (voir par exemple Brüggemann *et al.* (2005)) : l'une à pH = 3, la deuxième à pH = 4,5 (la simulation de référence) et la dernière où le pH est fixé à 6.

■ Répartition du carbone

La figure IV.13 représente l'évolution de la distribution du carbone organique pour les trois pH choisis. L'augmentation du pH induit une réduction de la quantité de carbone gazeux, avec un maximum de 23 ppbC pour un pH de 6 contre 25 ppbC pour un pH de 3. La concentration de carbone aqueux est minimale lorsque le pH vaut 4,5. Elle augmente dans les deux autres cas de figure ; pour un pH de 3, cette augmentation est de l'ordre de 0,5 ppbC alors que le pH de 6 ajoute 3 ppbC au carbone dissous. Ces variations dans la répartition du carbone organique ne jouent que sur une faible proportion du carbone total ($\approx 5\%$).

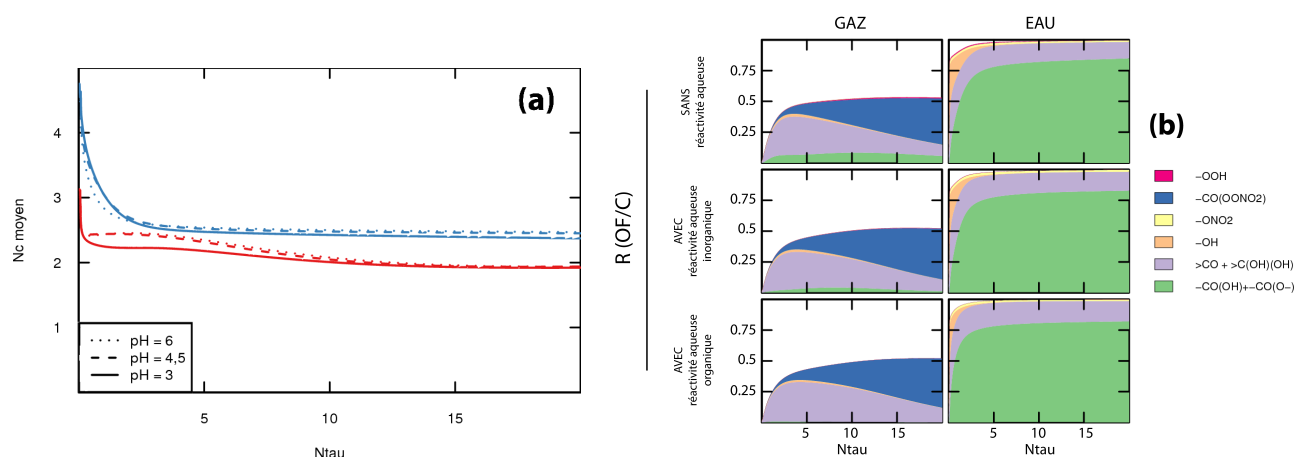


Figure IV.14. — (a) : Évolution temporelle de la longueur moyenne des chaînes carbonées en phase gazeuse (rouge) et en phase aqueuse (bleu) pour les valeurs de pH suivantes : 3 (lignes continues), 4,5 (lignes discontinues) et 6 (lignes pointillées). (b) : Évolution temporelle de la distribution des fonctions organiques ($R_{OF/C}$) en phase gazeuse (colonne de gauche) et en phase aqueuse (colonne de droite), pour un pH de 3 (ligne du haut), 4,5 (ligne du milieu) et 3 (ligne du bas).

■ Fonctionnalisation et fragmentation

La figure IV.14(a) représente l'évolution de la longueur moyenne des chaînes carbonées dans les deux phases. Les espèces en phase gazeuse ont une longueur de chaîne plus courte en moyenne au début de la simulation, quand la phase aqueuse est plus acide. La figure IV.14(b) décrit la distribution des fonctions organiques au cours des deux simulations. Globalement, les mêmes fonctions organiques sont représentées dans des proportions similaires. Les acides oxaliques et mésoxaliques sont toujours les espèces les plus représentées en phase aqueuse, même si l'augmentation de l'acidité ralentit leur formation. En phase gazeuse, la réduction du pH entraîne une augmentation de la proportion d'acides carboxyliques. Environ un atome de carbone sur dix porte une fonction acide lorsque l'eau est plus acide. En effet, un pH bas favorise la forme protonée de l'acide ; en d'autres termes, un faible pH réduit la constante de Henry effective des acides carboxyliques, ce qui entraîne un transfert plus important vers la phase gazeuse.

■ Conclusion

Malgré une variation des concentrations d'ions H^+ sur trois ordres de grandeur, le système simulé présente une faible sensibilité au pH. La diminution du pH a un impact marginal sur la répartition du carbone. La fragmentation est peu sensible au pH. Le changement de pH se ressent sur la fonctionnalisation des espèces organiques dans les deux phases. La réduction du pH ralentit la formation des acides en phase aqueuse et entraîne en même temps leur transfert en phase gazeuse. Le dégazage des acides est favorisé pour un pH fixé à 3, ce qui limite explique l'augmentation des concentrations d'acides en phase gazeuse.

Conclusions et perspectives

L'oxydation des composés organiques émis dans l'atmosphère est progressive et conduit à la formation d'une multitude de composés organiques secondaires. Ces composés organiques secondaires peuvent être hydrosolubles et réagir dans la phase aqueuse atmosphérique. L'impact environnemental de la réactivité de la matière organique atmosphérique en phase aqueuse occupe une place de plus en plus importante dans les préoccupations de la communauté scientifique. Des études récentes montrent par exemple que ces modifications pourraient entraîner une augmentation de la production d'aérosol organique secondaire. Dans ce contexte, il est nécessaire de développer des outils permettant d'examiner la contribution des processus en phase aqueuse sur l'évolution de la matière organique atmosphérique. Les modèles actuels simulent déjà la dissolution des espèces à chaîne courte dérivées de l'isoprène. Il n'existe à ce jour pas de quantification et de la dissolution et de la réactivité aqueuse des composés organiques secondaires issus de l'oxydation de précurseurs à chaîne longue ($C_{>5}$), à cause du très grand nombre d'espèces différentes impliquées. Pourtant ces espèces chimiques sont fortement oxydées et potentiellement hydrosolubles. Ce travail vise donc à (i) quantifier la fraction secondaire soluble pour des espèces à longue chaîne et (ii) représenter leur réactivité en phase aqueuse. Pour cela, une modélisation explicite des processus a été utilisée pour représenter l'oxydation gazeuse, le transfert entre les phases et la réactivité des espèces dissoutes.

Conclusions

■ Modélisation du transfert de masse

Dans l'optique de comprendre l'impact de la phase aqueuse sur la chimie organique atmosphérique, il est indispensable de connaître la fraction du carbone secondaire susceptible de se dissoudre dans cette phase aqueuse. Actuellement, le seul modèle permettant de représenter l'oxydation gazeuse de façon explicite est le générateur de schémas chimiques GECKO-A développé au LISA. Il a donc été utilisé pour simuler l'oxydation gazeuse des composés organiques. Pour connaître la fraction soluble des espèces organiques formées lors de l'oxydation explicite d'un précurseur, il faut décrire le partitionnement des composés formés. Un module de transfert de masse a donc été ajouté à GECKO-A. Celui-ci simule le partitionnement à l'aide du formalisme de Schwartz Schwartz (1986). L'effet des équilibres d'hydratation ainsi que les des équilibres acides–bases sur la solubilité des composés carbonylés et des acides carboxyliques est représenté. Les paramètres nécessaires au calcul des équilibres (telles que les constantes de Henry) et de la cinétique du transfert de masse (tels que les coefficients d'accommodation) sont extraits de la littérature lorsqu'ils sont disponibles. Cependant, le faible nombre de données nécessite d'estimer de façon empirique la plupart des données thermodynamiques et cinétiques. Par exemple, les constantes de Henry inconnues sont estimées à l'aide de la relation structure–propriété GROMHE développée au LISA.

Ce modèle a été testé en étudiant le partitionnement des espèces secondaires issues de l'oxydation de trois précurseurs d'intérêt atmosphérique : l'isoprène, l'octane et l' α -pinène. Des simulations exploratoires ont été menées dans un modèle de boîte pour des contenus en eau liquide représentatifs de l'aérosol déliquescent et de nuages, ainsi que pour des conditions variables de NO_x, de 0,1 ppb à 10 ppb.

Ainsi, pour un contenu en eau liquide typique d'un aérosol déliquescent, seule une très faible fraction du carbone secondaire peut se dissoudre (< 5%). À l'opposé, nous avons montré qu'une proportion significative de la matière organique secondaire est susceptible de se

dissoudre dans une phase aqueuse nuageuse (jusqu'à 80 % pour l'octane). Cette fraction soluble varie avec les conditions environnementales, la spéciation des espèces organiques étant déterminante pour leur solubilité. Le partitionnement et l'oxydation aqueuse des COV issus de l'oxydation de composés à chaîne longue peuvent donc avoir un impact environnemental significatif.

■ Modélisation de la réactivité aqueuse

Les estimations du partitionnement des composés organiques secondaires montrent l'importance de représenter leur oxydation aqueuse. Il est impossible d'écrire les mécanismes d'oxydation du grand nombre d'espèces générées manuellement. Suivant l'exemple de ce qui existe pour la phase gazeuse dans GECKO-A, un module de génération de mécanismes chimiques en phase aqueuse a été développé. Celui-ci nécessite de définir les règles systématiques d'oxydation des composés dissous. En se basant sur les connaissances disponibles, un protocole a été écrit pour renseigner les produits formés ainsi que la façon dont les constantes cinétiques et thermodynamiques doivent être estimées lorsqu'elles sont inconnues. Intégré au module aqueux de GECKO-A, ce protocole a permis, pour la première fois, la génération automatique de mécanismes d'oxydation multiphasiques décrivant à la fois l'oxydation gazeuse, le transfert de masse et l'oxydation aqueuse de composés organiques d'intérêt atmosphérique, suivant un ensemble de règles systématiques. Cependant, la taille des schémas générés augmente d'un ordre de grandeur lorsque la réactivité aqueuse est intégrée. Le nombre d'espèces générées à partir de l'octane passe ainsi de 10^5 à 2×10^6 . Dans ces conditions, même si nous avons montré que la génération de leur schéma d'oxydation multiphasique est possible, il est difficile d'intégrer en un temps raisonnable les équations différentielles résultantes pour des composés à trop longue chaîne ($C_{>6}$).

Nous avons alors mené une étude visant à explorer l'impact de la réactivité aqueuse sur le devenir du carbone organique durant l'oxydation de l'isoprène. Le mécanisme multiphasique généré par GECKO-A comprend $3,4 \times 10^4$ espèces et $1,9 \times 10^5$ réactions et traite le transfert de masse entre les phases aqueuse et gazeuse pour 1×10^4 COV. Les simulations

montrent que la chimie aqueuse entraîne une fragmentation rapide du carbone organique secondaire, ce qui réduit la quantité de carbone organique secondaire disponible en accélérant l'oxydation en CO et CO₂. Par ailleurs, la fonctionnalisation globale est accentuée en phase aqueuse et diminuée en phase gazeuse. La réactivité aqueuse est responsable de la formation d'acides dicarboxyliques qui composent l'essentiel de la matière organique dissoute simulée. Ces acides sont souvent détectés dans la partie soluble de l'aérosol organique, toutefois dans des proportions plus faibles que dans nos simulations. Il n'existe aucune voie connue de formation d'acide oxalique en phase gazeuse. La réactivité aqueuse a souvent été proposée comme source de diacides. Nos résultats tendent à soutenir cette hypothèse puisque nous avons montré qu'un très grand nombre de voies réactionnelles différentes (≈ 500) conduisent à la formation de deux diacides dominants en phase condensée, les acides oxalique et mésoxalique.

La réactivité aqueuse semble également réduire la sensibilité du système aux conditions environnementales, en particulier à la concentration en NO_x. En pratique, la quantité de NO_x joue sur la spéciation carbone organique gazeux et sa conversion en CO₂. Néanmoins, dans nos simulations, elle n'a pas d'effet notable sur le carbone dissous et son impact sur la fragmentation et la fonctionnalisation est anecdotique dans les deux phases, à l'opposé de ce qui est observé sans réactivité aqueuse.

Perspectives

■ À court terme

Avec le module aqueux intégré dans GECKO-A, nous disposons à présent d'un outil capable de simuler l'oxydation de tous les COV portant jusqu'à cinq atomes de carbone. Il s'agit encore d'un modèle conceptuel reposant sur peu de connaissances. Par exemple, le protocole que nous avons développé souffre du peu de données disponibles au sujet du devenir des radicaux dissous. Que ce soient pour l'addition d'oxygène sur les radicaux alkyles, les constantes de vitesses de réactions de décomposition des peroxydes ou simplement la nature

des réactions qui affectent les radicaux alcoxyles, le protocole repose sur de fortes approximations fortes dont l'impact devra être évalué. Ainsi, il sera utile de tester les sensibilités du modèle aux paramètres gouvernant l'évolution de ces radicaux. De manière générale, il sera possible d'étudier l'impact de l'incertitude sur les voies réactionnelles et les constantes cinétiques à l'aide de tests de sensibilité.

L'étude du partitionnement des COV secondaires pour les précurseurs à chaîne longue a montré l'importance de représenter leur réactivité aqueuse. Il faudra donc remédier à l'impossibilité de simuler leur oxydation multiphasique à cause de la trop grande taille des schémas chimiques générés. Pour cela il sera nécessaire de réduire la taille des schémas générés par GECKO-A. À cet effet, il faudra améliorer ou trouver de nouvelles procédures de réduction des mécanismes générés. La diversité des conditions environnementales pouvant être traitée avec la version actuelle du modèle est également limitée. En plus de réduire les schémas générés par GECKO-A, il faudra donner au modèle la capacité de générer des mécanismes chimiques adaptés à la simulation d'environnements variés. Il faudra par exemple simuler l'oxydation aqueuse par les radicaux NO_3 (pour la chimie nocturne), Cl (pour la chimie marine) et SO_4^- (pour les milieux pollués).

■ Vers un modèle prédictif

Le modèle est adapté à l'assimilation des nouvelles données expérimentales. Puisque la communauté scientifique s'intéresse de plus en plus au devenir des composés organiques dissous, il faut espérer que de nouvelles expériences seront effectuées pour éclaircir les zones d'ombres de notre protocole. Les nouvelles données peuvent ensuite être très facilement intégrées au protocole puis au modèle. Le modèle peut ainsi facilement évoluer afin de refléter l'état de l'art de nos connaissances sur la chimie multiphasique nuageuse. Il importera naturellement de valider ensuite le modèle en le confrontant aux mesures. Les différences entre données expérimentales et résultats du modèle seront un indicateur de notre degré de compréhension des processus étudiés. De même, dans la perspective d'une synergie entre manipulations expérimentales et modélisation avec GECKO-A, le modèle

pourra servir d'aide aux expérimentateurs en amont des manipulations. La prédiction du type d'espèces secondaires potentiellement formées au cours de l'expérience permettra de contribuer au choix des instruments de mesures mis en œuvre ou au choix des spectres de références à préparer pour l'analyse des données de spectroscopie. À titre d'exemple, deux campagnes de mesures ont eu lieu récemment en Europe, l'une en chambre de simulation et l'autre sur le terrain. Le projet CUMULUS (Chimie organique MULTiphasique des nUages troposphériques) consiste ainsi à générer des nuages dans la chambre de simulation CESAM (Chambre Expérimentale de Simulation Atmosphérique Multiphasique) du LISA et étudier leur impact sur l'aérosol formé lors de l'oxydation de l'isoprène et ses dérivés. Le projet HCCT-2010 (Hill Cap Cloud Thuringia 2010) est une campagne de terrain consistant à mesurer les caractéristiques d'une masse d'air en amont, en aval et au cœur d'un nuage orographique au sommet d'une montagne. Celle-ci fournit de nombreuses données concernant les radicaux inorganiques et la spéciation des composés organiques dans les deux phases. Dans de telles conditions contrôlées (CUMULUS) ou pour lesquelles les contraintes environnementales sont bien identifiées (HCCT), des comparaisons des résultats de simulation avec les mesures permettront de tester la capacité prédictive des mécanismes générés par GECKO-A.

■ Vers l'intégration dans les modèles opérationnels

La validation des mécanismes générés grâce aux données expérimentales sera le prélude à un transfert des connaissances acquises vers les systèmes opérationnels. Les modèles 3D de chimie transport sont les plus à même d'évaluer l'impact de la réactivité aqueuse sur la chimie atmosphérique de l'échelle régionale à l'échelle continentale. Compte tenu de leur taille, il est évidemment impossible d'intégrer les mécanismes générés par GECKO-A dans des modèles 3D. Une fois le modèle validé pour une variété suffisante de précurseurs (alcane, terpènes, aromatiques, ...) et d'environnements, il pourra être confronté aux paramétrisations existantes de l'effet de la chimie nuageuse intégrées dans les modèles 3D. Servant cette fois de références, les mécanismes générés par GECKO-A pourront alors servir à

développer soit des schémas réduits d'oxydation nuageuse, soit des paramétrisations plus simples. L'intérêt d'utiliser GECKO-A comme référence résidera aussi dans sa capacité à simuler différentes conditions environnementales. Cela permettra soit de valider l'universalité des paramétrisations, soit de développer des paramétrisations distinctes pour chaque contexte.

Bibliographie

- K. E. Altieri, A. G. Carlton, H.-J. Lim, B. J. Turpin, et S. P. Seitzinger. Evidence for oligomer formation in clouds : reactions of isoprene oxidation products. *Environ. Sci. Technol.*, 40(16) :4956–60, Aug. 2006. ISSN 0013-936X. URL <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16955892>.
- K. E. Altieri, S. P. Seitzinger, A. G. Carlton, B. J. Turpin, G. C. Klein, et A. G. Marshall. Oligomers formed through in-cloud methylglyoxal reactions : Chemical composition, properties, and mechanisms investigated by ultra-high resolution ft-icr mass spectrometry. *Atmos. Environ.*, 42(7) :1476–1490, Mar. 2008. ISSN 13522310. doi : 10.1016/j.atmosenv.2007.11.015. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231007010205>.
- Aristote. De la formation des nuages, et du brouillard. In *Météorologie*, chapter IX.
- R. Atkinson. A structure-activity relationship for the estimation of rate constants for the gas-phase reactions of OH radicals with organic compounds. *Int. J. Chem. Kinet.*, 19(9) :799–828, Sept. 1987. ISSN 0538-8066. doi : 10.1002/kin.550190903. URL <http://doi.wiley.com/10.1002/kin.550190903>.
- R. Atkinson. Atmospheric chemistry of vocs and nox. *Atmos. Environ.*, 34(12-14) : 2063–2101, 2000. ISSN 13522310. doi : 10.1016/S1352-2310(99)00460-4. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231099004604>.
- B. Aumont, S. Madronich, I. Bey, et G. S. Tyndall. Contribution of secondary voc to the composition of aqueous atmospheric particles : A modeling approach. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 35(1) :59–75, 2000.
- B. Aumont, S. Szopa, et S. Madronich. Modelling the evolution of organic carbon during its gas-phase tropospheric oxidation : development of an explicit model based on a self generating approach. *Atmos. Chem. Phys.*, 5 :2497–2517, 2005.
- B. Aumont, R. Valorso, C. Mouchel-Vallon, M. Camredon, J. Lee-Taylor, et S. Madronich. Modeling soa formation from the oxidation of intermediate volatility n-alkanes. *Atmos. Chem. Phys.*, 12 :7577–7589, 2012. URL <http://www.atmos-chem-phys.net/12/7577/2012>.

- P. Behra et L. Sigg. Evidence for redox cycling of iron in atmospheric water droplets. *Nature*, 344(6265) :419–421, 1990. doi : 10.1038/344419a0.
- S. W. Benson. *Thermochemical Kinetics : Methods for the Estimation of Thermochemical Data and Rate Parameters*. John Wiley & Sons, 2nd edition, 1976.
- E. X. Berry et R. L. Reinhardt. An analysis of cloud drop growth by collection : Part ii. single initial distributions. *Journal of Atmospheric Sciences*, 31(7) :1825–1831, 1974. doi : 10.1175/1520-0469(1974).
- J. D. Blando et B. J. Turpin. Secondary organic aerosol formation in cloud and fog droplets : a literature evaluation of plausibility. *Atmos. Environ.*, 34(10) :1623–1632, 2000.
- E. Bothe, M. N. Schuchmann, D. Schulte-Frohlinde, et C. von Sonntag. HO₂ Elimination From α -Hydroxyalkylperoxyl Radicals In Aqueous Solution. *Photochem. Photobiol.*, (28) : 639–643, 1978. doi : 10.1111/j.1751-1097.1978.tb06984.x.
- P. Brimblecombe et J. Pitman. Long-term deposit at rothamsted, southern england. *Tellus*, 6 :261–267, 1980.
- E. Brüggemann, T. Gnauk, S. Mertes, K. Acker, R. Auel, W. Wieprecht, D. Möller, J. Collett, H. Chang, D. Galgon, R. Chemnitz, C. Rüd, R. Junek, W. Wiedensohler, et H. Herrmann. Schmücke hill cap cloud and valley stations aerosol characterisation during FEBUKO (I) : Particle size distribution, mass, and main components. *Atmos. Environ.*, 39(23-24) : 4291–4303, July 2005. ISSN 13522310. doi : 10.1016/j.atmosenv.2005.02.013. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231005001883>.
- S. Cabani, P. Gianni, V. Mollica, et L. Lepori. Group contributions to the thermodynamic properties of non-ionic organic solutes in dilute aqueous solution. *J. Solution Chem.*, 10 (8) :563–595, 1981. URL <http://www.springerlink.com/index/N3128266R37036HJ.pdf>.
- J. G. Calvert, R. Atkinson, J. A. Kerr, S. Madronich, G. K. Moortgat, T. J. Wallington, et G. Yarwood. *The Mechanisms of Atmospheric Oxidation of the Alkenes*. Oxford University Press, 2000. ISBN 0-19-513177-0.
- J. G. Calvert, R. Atkinson, K. H. Becker, R. M. Kamens, J. H. Seinfeld, T. H. Wallington, et G. Yarwood. *The Mechanisms of Atmospheric Oxidation of the Aromatic Hydrocarbons*. Oxford University Press, 2002.
- J. G. Calvert, R. G. Derwent, J. J. Orlando, G. S. Tyndall, et T. J. Wallington. *Mechanisms of Atmospheric Oxidation of the Alkanes*. Oxford University Press, 2008. ISBN 978-0195365818.
- J. G. Calvert, A. Mellouki, J. Orlando, M. Pilling, et T. Wallington. *Mechanisms of Atmospheric Oxidation of the Oxygenates*. 2011. ISBN 978-0-19-976707-6.
- M. Camredon. *Développement d'un modèle déterministe pour la formation des aérosols organiques secondaires : application à la sensibilité du système AOS/COV/NO_x*. PhD thesis, Université Paris XII - Val de Marne, 2007.

- A. G. Carlton, B. J. Turpin, K. E. Altieri, S. Seitzinger, A. Reff, H. J. Lim, et B. Ervens. Atmospheric oxalic acid and soa production from glyoxal : Results of aqueous photooxidation experiments. *Atmos. Environ.*, 41(35) :7588–7602, 2007.
- A. G. Carlton, C. Wiedinmyer, et J. H. Kroll. A review of secondary organic aerosol (soa) formation from isoprene. *Atmos. Chem. Phys.*, 9(14) :4987–5005, 2009.
- W. L. Chameides et D. D. Davis. The free-radical chemistry of cloud droplets and its impact upon the composition of rain. *Journal of Geophysical Research-Oceans And Atmospheres*, 87(NC7) :4863–4877, 1982. doi : 10.1029/JC087iC07p04863.
- J. Chen, H. Mao, R. W. Talbot, et R. J. Griffin. Application of the cacm and mpmo modules using the cmaq model for the eastern united states. *J. Geophys. Res.*, 111(D23) :D23S25, 2006. URL <http://dx.doi.org/10.1029/2006JD007603>.
- J. Chen, R. J. Griffin, A. Grini, et P. Tulet. Modeling secondary organic aerosol formation through cloud processing of organic compounds. *Atmos. Chem. Phys.*, 7 :5343–5355, 2007.
- Z. M. Chen, H. L. Wang, L. H. Zhu, C. X. Wang, C. Y. Jie, et W. Hua. Aqueous-phase ozonolysis of methacrolein and methyl vinyl ketone : a potentially important source of atmospheric aqueous oxidants. *Atmos. Chem. Phys.*, 8(8) :2255–2265, 2008. doi : 10.5194/acp-8-2255-2008. URL <http://www.atmos-chem-phys.net/8/2255/2008/>.
- M. Claeys, B. Graham, G. Vas, W. Wang, R. Vermeylen, V. Pashynska, J. Cafmeyer, P. Guyon, M. O. Andreae, P. Artaxo, et W. Maenhaut. Formation of secondary organic aerosols through photooxidation of isoprene. *Science*, 303(5661) :1173–1176, 2004. ISSN 1095-9203. doi : 10.1126/science.1092805. URL <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/14976309>.
- K. K. Crahan, D. Hegg, D. S. Covert, et H. Jonsson. An exploration of aqueous oxalic acid production in the coastal marine atmosphere. *Atmos. Environ.*, 38(23) :3757–3764, 2004.
- P. Davidovits, J. H. Hu, D. R. Worsnop, M. S. Zahniser, et C. E. Kolb. Entry of gas molecules into liquids. *Faraday Discuss.*, 100 :65–81, 1995.
- P. Davidovits, C. E. Kolb, L. R. Williams, J. T. Jayne, et D. R. Worsnop. Update 1 of : Mass accommodation and chemical reactions at gas–liquid interfaces. *Chem. Rev.*, 111(4) :PR76 – PR109, 2011. URL <http://dx.doi.org/10.1021/cr100360b>.
- J. C. Dearden et G. Schüürmann. Quantitative structure-property relationships for predicting henry’s law constant from molecular structure. *Environ. Toxicol. Chem.*, 22(8) :1755–1770, 2003. URL <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1897/01-605/full>.
- L. Deguillaume, M. Leriche, K. Desboeufs, G. Mailhot, C. George, et N. Chaumerliac. Transition metals in atmospheric liquid phases : Sources, reactivity, and sensitive parameters. *Chem. Rev.*, 105(9) :3388–3431, 2005. doi : 10.1021/cr040649c. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr040649c>.

- L. Deguillaume, A. Tilgner, R. Schrodner, R. Wolke, N. Chaumerliac, et H. Herrmann. Towards an operational aqueous phase chemistry mechanism for regional chemistry-transport models : Capram-red and its application to the cosmo-muscat model. *J. Atmos. Chem.*, 64(1) :1–35, 2009.
- R. Djouad, B. Sportisse, et N. Audiffren. Numerical simulation of aqueous-phase atmospheric models : use of a non-autonomous rosenbrock method. *Atmos. Environ.*, 36(5) : 873–879, Feb. 2002. ISSN 13522310. doi : 10.1016/S1352-2310(01)00497-6. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231001004976>.
- R. Djouad, N. Audiffren, et B. Sportisse. A sensitivity analysis study for radm2 mechanism using automatic differentiation. *Atmos. Environ.*, 37(22) :3029–3038, July 2003. ISSN 13522310. doi : 10.1016/S1352-2310(03)00322-4. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231003003224>.
- N. M. Donahue, J. H. Kroll, S. N. Pandis, et A. L. Robinson. A two-dimensional volatility basis set : Part 2 : Diagnostics of organic-aerosol evolution. *Atmos. Chem. Phys.*, 12(2) : 615–634, 2012. URL <http://www.atmos-chem-phys.net/12/615/2012/>.
- J. F. Doussin et A. Monod. Structure-activity relationship for the estimation of oh-oxidation rate constants of carbonyl compounds in the aqueous phase. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 13(6) :15949–15991, 2013. doi : 10.5194/acpd-13-15949-2013. URL <http://www.atmos-chem-phys-discuss.net/13/15949/2013/>.
- A.-L. Dutot, J. Rude, et B. Aumont. Neural network method to estimate the aqueous rate constants for the OH reactions with organic compounds. *Atmos. Environ.*, 37(2) :269–276, Jan. 2003. ISSN 13522310. doi : 10.1016/S1352-2310(02)00777-X. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S135223100200777X>.
- G. J. Engelhart, L. Hildebrandt, E. Kostenidou, N. Mihalopoulos, N. M. Donahue, et S. N. Pandis. Water content of aged aerosol. *Atmos. Chem. Phys.*, 11(3) :911–920, 2011. doi : 10.5194/acp-11-911-2011. URL <http://www.atmos-chem-phys.net/11/911/2011/>.
- B. Ervens, C. George, J. E. Williams, G. V. Buxton, G. A. Salmon, M. Bydder, F. Wilkinson, F. Dentener, P. Mirabel, R. Wolke, et H. Herrmann. Capram 2.4 (modac mechanism) : An extended and condensed tropospheric aqueous phase mechanism and its application. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 108(D14), 2003a.
- B. Ervens, P. Herckes, G. Feingold, T. Lee, et J. L. Collett. On the drop-size dependence of organic acid and formaldehyde concentrations in fog. pages 239–269, 2003b.
- B. Ervens, G. Feingold, G. J. Frost, et S. M. Kreidenweis. A modeling study of aqueous production of dicarboxylic acids : 1. chemical pathways and speciated organic mass production. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 109(D15), 2004.
- B. Ervens, B. J. Turpin, et R. J. Weber. Secondary organic aerosol formation in cloud droplets and aqueous particles (aqsoa) : a review of laboratory, field and model studies. *Atmos. Chem. Phys.*, 11(21) :11069–11102, 2011.

- B. J. Finlayson-Pitts et J. N. Pitts. *Chemistry of the upper and lower atmosphere : Theory, experiments, and applications*. Academic Press, San Diego, 2000. ISBN 0-12-257060-x.
- G. Glowa, P. Driver, et J. C. Wren. Irradiation of mek – ii : A detailed kinetic model for the degradation of 2-butanone in aerated aqueous solutions under steady-state γ -radiolysis conditions. *Radiat. Phys. Chem.*, 58(1) :49–68, 2000. ISSN 0969-806X. doi : 10.1016/S0969-806X(99)00360-6. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0969806X99003606>.
- L. Granat. On the relation between ph and the chemical composition in atmospheric precipitation. *Tellus*, 26(6) :550–560, 1972. URL <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.2153-3490.1972.tb01581.x/abstract>.
- A. Guenther. The contribution of reactive carbon emissions from vegetation to the carbon balance of terrestrial ecosystems. *Chemosphere*, 49(8) :837–44, Dec. 2002. ISSN 0045-6535. URL <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12430661>.
- M. Hallquist, J. C. Wenger, U. Baltensperger, Y. Rudich, D. Simpson, M. Claeys, J. Dommen, N. M. Donahue, C. George, A. H. Goldstein, J. F. Hamilton, H. Herrmann, T. Hoffmann, Y. Iinuma, M. Jang, M. E. Jenkin, J. L. Jimenez, A. Kiendler-Scharr, W. Maenhaut, G. McFiggans, T. h. F. Mentel, A. Monod, A. S. H. Prevot, J. H. Seinfeld, J. D. Surratt, R. Szmigielski, et J. Wildt. The formation, properties and impact of secondary organic aerosol : current and emerging issues. *Atmos. Chem. Phys.*, 9(14) :5155–5236, 2009.
- W. Henry. Experiments on the quantity of gases absorbed by water, at different temperatures, and under different pressures. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, 93 :29–274, 1803.
- H. Herrmann. Kinetics of aqueous phase reactions relevant for atmospheric chemistry. *Chem. Rev.*, 103(12) :4691–4716, 2003.
- H. Herrmann, M. Exner, et R. Zellner. Reactivity trends in reactions of the nitrate radical (no₃) with inorganic and organic cloudwater constituents. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58(15) :3239–3244, 1994. doi : 10.1016/0016-7037(94)90051-5. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0016703794900515>.
- H. Herrmann, B. Ervens, et H. Jacobi. Capram2. 3 : A chemical aqueous phase radical mechanism for tropospheric chemistry. *J. Atmos. Chem.*, 36 :231–284, 2000. URL <http://www.springerlink.com/index/t713122105315154.pdf>.
- H. Herrmann, A. Tilgner, P. Barzaghi, Z. Majdik, S. Gligorovski, L. Poulain, et A. Monod. Towards a more detailed description of tropospheric aqueous phase organic chemistry : Capram 3.0. *Atmos. Environ.*, 39(23-24) :4351–4363, 2005a. doi : 10.1016/j.atmosenv.2005.02.016.
- H. Herrmann, R. Wolke, K. Muller, E. Bruggemann, T. Gnauk, P. Barzaghi, S. Mertes, K. Lehmann, A. Massling, W. Birmili, A. Wiedensohler, W. Wierprecht, K. Acker, W. Jaeschke, H. Kramberger, B. Svrčina, K. Bachmann, J. L. Collett, D. Galgon, K. Schwirn, A. Nowak, D. van Pinxteren, A. Plewka, R. Chemnitz, C. Rud, D. Hofmann, A. Tilgner, K. Diehl, B. Heinold, D. Hinneburg, O. Knoth, A. M. Sehili, M. Simmel, S. Wurzler,

- Z. Majdik, G. Mauersberger, et F. Muller. Febuko and modmep : Field measurements and modelling of aerosol and cloud multiphase processes. *Atmos. Environ.*, 39(23-24) : 4169–4183, 2005b.
- H. Herrmann, D. Hoffmann, T. Schaefer, P. Bräuer, et A. Tilgner. Tropospheric aqueous-phase free-radical chemistry : radical sources, spectra, reaction kinetics and prediction tools. *ChemPhysChem*, 11(18) :3796–822, Dec. 2010. ISSN 1439-7641. doi : 10.1002/cphc.201000533. URL <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21120981>.
- S. H. Hilal, S. N. Ayyampalayam, et L. a. Carreira. Air-liquid partition coefficient for a diverse set of organic compounds : Henry's law constant in water and hexadecane. *Environ. Sci. Technol.*, 42(24) :9231–9236, Dec. 2008. ISSN 0013-936X. doi : 10.1021/es8005783. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es8005783>.
- D. Hoffmann, B. Weigert, P. Barzaghi, et H. Herrmann. Reactivity of poly-alcohols towards oh, no₃ and so₄- in aqueous solution. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11(41) :9351–9363, 2009. doi : 10.1039/b908459b.
- X.-F. Huang, J. Z. Yu, L.-Y. He, et Z. Yuan. Water-soluble organic carbon and oxalate in aerosols at a coastal urban site in china : Size distribution characteristics, sources, and formation mechanisms. *J. Geophys. Res.*, 111(D22) :1–11, Nov. 2006. ISSN 0148-0227. doi : 10.1029/2006JD007408. URL <http://www.agu.org/pubs/crossref/2006/2006JD007408.shtml>.
- R. E. Huie. *Free radical chemistry of the atmospheric aqueous phase*, chapter 10, pages 374–419. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 1995.
- IPCC. *Climate Change 2007 : The Physical Science Basis*. Cambridge University Press, 2007.
- A. V. Ivanov, S. Trakhtenberg, A. K. Bertram, Y. M. Gershenzon, et M. J. Molina. Oh, ho₂, and ozone gaseous diffusion coefficients. *J. Phys. Chem. A*, 111(9) :1632–1637, 2007.
- D. J. Jacob. Chemistry of oh in remote clouds and its role in the production of formic acid and peroxymonosulfate. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 91(D9) :9807–9826, 1986.
- D. J. Jacob. Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone. *Atmos. Environ.*, 34(12-14) : 2131–2159, 2000.
- D. J. Jacob, J. W. Munger, J. M. Waldman, et M. R. Hoffmann. The h₂so₄-hno₃-nh₃ system at high humidities and in fogs 1. spatial and temporal patterns in the san joaquin valley of california. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 91(January 1983) :1073–1088, 1986a. URL <http://www.agu.org/pubs/crossref/1986/JD091iD01p01073.shtml>.
- D. J. Jacob, J. M. Waldman, J. W. Munger, et M. R. Hoffmann. The h₂so₄-hno₃-nh₃ system at high humidities and in fogs : 2. comparison of field data with thermodynamic calculations. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 91 :1089–1096, 1986b. URL <http://acmg.seas.harvard.edu/publications/jacob1986b.pdf>.

- K. Kawamura, H. Kasukabe, et L. A. Barrie. Secondary formation of water-soluble organic acids and α -dicarbonyls and their contributions to total carbon and water-soluble organic carbon : Photochemical aging of organic aerosols in the arctic spring. *J. Geophys. Res.*, 115 :D21306, 2010. doi : 10.1029/2010JD014299.
- K. Kawamura, E. Tachibana, K. Okuzawa, S. G. Aggarwal, Y. Kanaya, et Z. F. Wang. High abundances of water-soluble dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids and α -dicarbonyls in the mountain aerosols over the north china plain during wheat burning season. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 13(2) :3695–3734, 2013. doi : 10.5194/acpd-13-3695-2013. URL <http://www.atmos-chem-phys-discuss.net/13/3695/2013/>.
- A. Kerkweg, S. Wurzler, T. Reisin, et A. Bott. On the cloud processing of aerosol particles : An entraining air-parcel model with two-dimensional spectral cloud microphysics and a new formulation of the collection kernel. *Quart. J. Roy. Meteor. Soc.*, 129(587) :1–18, 2003.
- J. H. Kroll et J. H. Seinfeld. Chemistry of secondary organic aerosol : Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere. *Atmos. Environ.*, 42(16) :3593–3624, May 2008. ISSN 13522310. doi : 10.1016/j.atmosenv.2008.01.003. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231008000253>.
- J. H. Kroll, N. L. Ng, S. M. Murphy, R. C. Flagan, et J. H. Seinfeld. Secondary organic aerosol formation from isoprene photooxidation. *Environ. Sci. Technol.*, 40(6) :1869–77, Mar. 2006. ISSN 0013-936X. URL <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16570610>.
- R. Kuhne, R. U. Ebert, et G. Schuurmann. Prediction of the temperature dependency of henry's law constant from chemical structure. 39(17) :6705–6711, 2005.
- E. Kwok et R. Atkinson. Estimation of hydroxyl radical reaction rate constants for gas-phase organic compounds using a structure-reactivity relationship : an update. *Atmos. Environ.*, 29(14) :1685–1695, 1995. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S135223109500069B>.
- P. Laj, S. Fuzzi, M. C. Facchini, J. A. Lind, G. Orsi, M. Preiss, R. Maser, W. Jaeschke, E. Seyfer, G. Helas, K. Acker, W. Wieprecht, D. Moller, B. G. Arends, J. J. Mols, R. N. Colvile, M. W. Gallagher, K. M. Beswick, K. J. Hargreaves, R. L. StoretonWest, et M. A. Sutton. Cloud processing of soluble gases. *Atmos. Environ.*, 31(16) :2589–2598, 1997.
- J. Lelieveld et P. Crutzen. The role of clouds in tropospheric photochemistry. *J. Atmos. Chem.*, pages 229–267, 1991. URL <http://www.springerlink.com/index/k1m461t1k4755750.pdf>.
- M. Leriche, D. Voisin, N. Chaumerliac, A. Monod, et B. Aumont. A model for tropospheric multiphase chemistry : application to one cloudy event during the cime experiment. *Atmos. Environ.*, 34(29-30) :5015–5036, 2000.
- M. Leriche, N. Chaumerliac, et A. Monod. Coupling quasi-spectral microphysics with multiphase chemistry : a case study of a polluted air mass at the top of the puy de dome mountain (france). *Atmos. Environ.*, 35(32) :5411–5423, Nov. 2001. doi : 10.1016/S1352-2310(01)00300-4.

- M. Leriche, L. Deguillaume, et N. Chaumerliac. Modeling study of strong acids formation and partitioning in a polluted cloud during wintertime. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 108(D19), 2003. doi : 10.1029/2002JD002950.
- H. Lim, A. Carlton, et B. Turpin. Isoprene forms secondary organic aerosol through cloud processing : Model simulations. *Environ. Sci. Technol.*, 39(12) :4441–4446, 2005. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es048039h>.
- Y. B. Lim, Y. Tan, M. J. Perri, S. P. Seitzinger, et B. J. Turpin. Aqueous chemistry and its role in secondary organic aerosol (soa) formation. *Atmos. Chem. Phys.*, 10(21) :10521–10539, 2010.
- S. Madronich et J. G. Calvert. The near master mechanism of the gas phase chemistry. *NCAR Technical Note, TN-333+SRT, Boulder, Colorado*, 1990a.
- S. Madronich et J. G. Calvert. Permutation reactions of organic peroxy radicals in the troposphere. *J. Geophys. Res.*, 95(D5) :5697, 1990b. ISSN 0148-0227. doi : 10.1029/JD095iD05p05697. URL <http://www.agu.org/pubs/crossref/1990/JD095iD05p05697.shtml>.
- A. S. Marggraf. Examen chymique de l'eau. In *Opuscles Chymiques, Tome II*, chapter XIV, pages 1–71. Vincent, Paris, 1762. URL http://books.google.fr/books?id=BzPsgxBV_g4C.
- V. F. McNeill, J. L. Woo, D. D. Kim, A. N. Schwier, N. J. Wannell, A. J. Sumner, et J. M. Barakat. Aqueous-phase secondary organic aerosol and organosulfate formation in atmospheric aerosols : A modeling study. *Environ. Sci. Technol.*, 46(15) :8075–8081, 2012. doi : 10.1021/es3002986. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es3002986>.
- W. Meylan et P. Howard. Bond contribution method for estimating henry's law constants. *Environ. Toxicol. Chem.*, 1991. URL <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/etc.5620101007/abstract>.
- W. M. Meylan et P. Howard. Src's epi suite, v3.20, 2000.
- N. H. J. Miller. The amounts of nitrogen as ammonia and as nitric acid, and of chlorine in the rain-water collected at rothamsted. *The Journal of Agricultural Science*, 1(3) : 280–303, 1905. doi : 10.1017/S0021859600000320.
- D. Minakata, K. Li, P. Westerhoff, et J. Crittenden. Development of a group contribution method to predict aqueous phase hydroxyl radical (ho) reaction rate constants. *Environ. Sci. Technol.*, 43(16) :6220–6227, 2009.
- S. L. Mkoma et K. Kawamura. Molecular composition of dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids, α -dicarbonyls and fatty acids in atmospheric aerosols from tanzania, east africa during wet and dry seasons. *Atmos. Chem. Phys.*, 13(4) :2235–2251, 2013. doi : 10.5194/acp-13-2235-2013. URL <http://www.atmos-chem-phys.net/13/2235/2013/>.

- A. Monod et P. Carlier. Impact of clouds on the tropospheric ozone budget : Direct effect of multiphase photochemistry of soluble organic compounds. *Atmos. Environ.*, 33(27) : 4431–4446, 1999.
- A. Monod et J. F. Doussin. Structure-activity relationship for the estimation of oh-oxidation rate constants of aliphatic organic compounds in the aqueous phase : alkanes, alcohols, organic acids and bases. *Atmos. Environ.*, 42(33) :7611–7622, Oct. 2008. doi : 10.1016/j.atmosenv.2008.06.005.
- A. Monod, L. Poulain, S. Grubert, D. Voisin, et H. Wortham. Kinetics of oh-initiated oxidation of oxygenated organic compounds in the aqueous phase : new rate constants, structure-activity relationships and atmospheric implications. *Atmos. Environ.*, 39(40) :7667–7688, 2005. doi : 10.1016/j.atmosenv.2005.03.019. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231005003018>.
- C. Mouchel-Vallon, P. Bräuer, M. Camredon, R. Valorso, S. Madronich, H. Herrmann, et B. Aumont. Explicit modeling of volatile organic compounds partitioning in the atmospheric aqueous phase. *Atmos. Chem. Phys.*, 13(2) :1023–1037, Sept. 2013. ISSN 1680-7375. doi : 10.5194/acp-13-1023-2013. URL <http://www.atmos-chem-phys.net/13/1023/2013/>.
- S. Myriokefalitakis, K. Tsigaridis, N. Mihalopoulos, J. Sciare, A. Nenes, K. Kawamura, A. Segers, et M. Kanakidou. In-cloud oxalate formation in the global troposphere : a 3-d modeling study. *Atmos. Chem. Phys.*, 11(12) :5761–5782, 2011.
- G. M. Nathanson, P. Davidovits, D. R. Worsnop, et C. E. Kolb. Dynamics and kinetics at the gas-liquid interface. *J. Phys. Chem.*, 100(31) :13007–13020, 1996.
- N. Nirmalakhandan, R. Brennan, et R. Speece. Predicting Henry’s law constant and the effect of temperature on Henry’s law constant. *Water Res.*, 31(6) :1471–1481, 1997. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135496003958>.
- F. Paulot, H. G. Crounse, J. D. AND Kjaergaard, J. H. Kroll, J. H. Seinfeld, et P. O. Wennberg. Isoprene photooxidation : new insights into the production of acids and organic nitrates. *Atmos. Chem. Phys.*, 4(2004) :1479–1501, 2009a. URL <http://authors.library.caltech.edu/13957/>.
- F. Paulot, J. D. Crounse, H. G. Kjaergaard, A. Kürten, J. M. St Clair, J. H. Seinfeld, et P. O. Wennberg. Unexpected epoxide formation in the gas-phase photooxidation of isoprene. *Science*, 325(5941) :730–3, Aug. 2009b. ISSN 1095-9203. doi : 10.1126/science.1172910. URL <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19661425>.
- D. D. Perrin, B. Dempsey, et E. P. Serjeant. *pKa Prediction for Organic Acids and Bases*. Chapman and Hall, 1981.
- L. Poulain, Y. Katrib, E. Isikli, Y. Liu, H. Wortham, P. Mirabel, S. Le Calve, et A. Monod. In-cloud multiphase behaviour of acetone in the troposphere : Gas uptake, henry’s law equilibrium and aqueous phase photooxidation. *Chemosphere*, 81(3) :312–320, 2010.

- H. R. Pruppacher et J. D. Klett. *Microphysics of Clouds and Precipitation*. Kluwer Academic Publishers, 2nd rev. a edition, 1997. ISBN 0-7923-4211-9.
- T. Raventos-Duran, M. Camredon, R. Valorso, C. Mouchel-Vallon, et B. Aumont. Structure-activity relationships to estimate the effective henry's law constants of organics of atmospheric interest. *Atmos. Chem. Phys.*, 10(16) :7643–7654, 2010. doi : 10.5194/acp-10-7643-2010.
- P. Renard, F. Siekmann, A. Gandolfo, J. Socorro, G. Salque, S. Ravier, E. Quivet, J.-L. Clément, M. Traikia, A.-M. Delort, D. Voisin, R. Thissen, et A. Monod. Radical mechanisms of methyl vinyl ketone oligomerization through aqueous phase OH-oxidation : on the paradoxical role of dissolved molecular oxygen. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 13(1) :2913–2954, Jan. 2013. ISSN 1680-7375. doi : 10.5194/acpd-13-2913-2013. URL <http://www.atmos-chem-phys-discuss.net/13/2913/2013/>.
- M. N. Schuchmann, H. Zegota, et C. von Sonntag. Acetate peroxy radicals, $\text{O}_2\text{CH}_2\text{CO}_2^-$: a study on the γ -radiolysis and pulse radiolysis of acetate in oxygenated aqueous solutions. *Zeitschrift für Naturforschung. Teil b, Anorganische Chemie, organische Chemie*, 40(2) : 215–221, 1985.
- S. E. Schwartz. Mass-transport considerations pertinent to aqueous phase reactions of gases in liquid-water clouds. *NATO ASI Series, G6* :415–471, 1986.
- J. H. Seinfeld et S. N. Pandis. *Atmospheric Chemistry and Physics : From air pollution to climate change*. John Wiley & Sons, Inc., 2nd edition, 2006. ISBN 9780471720171.
- R. Sempéré et K. Kawamura. Comparative distributions of dicarboxylic acids and related polar compounds in snow, rain and aerosols from urban atmosphere. *Atmos. Environ.*, 28(3) :449 – 459, 1994. ISSN 1352-2310. doi : 10.1016/1352-2310(94)90123-6. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/1352231094901236>.
- A. Sorooshian, N. L. Ng, A. W. H. Chan, G. Feingold, R. C. Flagan, et J. H. Seinfeld. Particulate organic acids and overall water-soluble aerosol composition measurements from the 2006 gulf of mexico atmospheric composition and climate study (gomaccs). *J. Geophys. Res. Atmos.*, 112(D13), 2007.
- M. N. Spijker. Stiffness in numerical initial-value problems. *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 72(2) :393–406, 1996. doi : 10.1016/0377-0427(96)00009-X.
- K. Stemmler et U. von Gunten. OH radical-initiated oxidation of organic compounds in atmospheric water phases : part 1. reactions of peroxy radicals derived from 2-butoxyethanol in water. *Atmos. Environ.*, 34(25) :4241–4252, 2000.
- W. Stockwell, F. Kirchner, M. Kuhn, et S. Seinfeld. A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 102(97) :25847–25879, 1997. doi : 10.1029/97JD00849. URL <http://www.agu.org/pubs/crossref/1997/97JD00849.shtml>.
- J. D. Surratt, S. M. Murphy, J. H. Kroll, N. L. Ng, L. Hildebrandt, A. Sorooshian, R. Szmi-gielski, R. Vermeylen, W. Maenhaut, M. Claeys, R. C. Flagan, et J. H. Seinfeld. Chemical

- composition of secondary organic aerosol formed from the photooxidation of isoprene. *J. Phys. Chem. A*, 110(31) :9665–9690, 2006.
- J. D. Surratt, J. H. Kroll, T. E. Kleindienst, E. O. Edney, M. Claeys, A. Sorooshian, N. L. Ng, J. H. Offenberg, M. Lewandowski, M. Jaoui, R. C. Flagan, et J. H. Seinfeld. Evidence for organosulfates in secondary organic aerosol. *Environ. Sci. Technol.*, 41(2) :517–27, Jan. 2007. ISSN 0013-936X. URL <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17969680>.
- Y. Tan, A. G. Carlton, S. P. Seitzinger, et B. J. Turpin. Soa from methylglyoxal in clouds and wet aerosols : Measurement and prediction of key products. *Atmos. Environ.*, 44(39) :5218–5226, Dec. 2010. ISSN 13522310. doi : 10.1016/j.atmosenv.2010.08.045. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231010007399>.
- A. Tilgner. *Modelling of the physico-chemical multiphase processing of tropospheric aerosols*. PhD thesis, Fakultät für Physik und Geowissenschaften der Universität Leipzig, 2008.
- A. Tilgner et H. Herrmann. Radical-driven carbonyl-to-acid conversion and acid degradation in tropospheric aqueous systems studied by capram. *Atmos. Environ.*, 44(40) : 5415–5422, 2010.
- A. Tilgner, Z. Majdik, A. M. Sehili, M. Simmel, R. Wolke, et H. Herrmann. Spaccim : Simulations of the multiphase chemistry occurring in the febuko hill cap cloud experiments. *Atmos. Environ.*, 39(23-24) :4389–4401, 2005. doi : 10.1016/j.atmosenv.2005.02.028.
- R. Valorso. *Développement et évaluation d'un modèle explicite de formation d'aérosols organiques secondaires : sensibilité aux paramètres physico-chimiques*. PhD thesis, Université Paris Est Créteil - Val de Marne, 2011.
- R. Valorso, B. Aumont, M. Camredon, T. Raventos-Duran, C. Mouchel-Vallon, N. L. Ng, J. H. Seinfeld, J. Lee-Taylor, et S. Madronich. Explicit modelling of soa formation from alpha-pinene photooxidation : sensitivity to vapour pressure estimation. *Atmos. Chem. Phys.*, 11(14) :6895–6910, 2011. doi : 10.5194/acp-11-6895-2011.
- D. van Pinxteren, A. Plewka, D. Hofmann, K. Müller, H. Kramberger, B. Svrčina, K. Bächmann, W. Jaeschke, S. Mertes, J. Collett, et H. Herrmann. Schmücke hill cap cloud and valley stations aerosol characterisation during febuko (ii) : Organic compounds. *Atmos. Environ.*, 39(23-24) :4305–4320, July 2005. ISSN 13522310. doi : 10.1016/j.atmosenv.2005.02.014. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231005001895>.
- J. Verwer, J. Blom, M. V. Loon, et E. Spee. A comparison of stiff ode solvers for atmospheric chemistry problems. *Atmos. Environ.*, 30(1) :49–58, 1996. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231095002835>.
- D. Voisin, M. Legrand, et N. Chaumerliac. Scavenging of acidic gases (hcooh, ch₃cooh, hno₃, hcl, and so₂) and ammonia in mixed liquid-solid water clouds at the puy de dôme mountain (france). *J. Geophys. Res.*, 105 :6817–6835, 2000. URL <http://www.agu.org/pubs/crossref/2000/1999JD900983.shtml>.

- C. von Sonntag. *The chemical basis of radiation biology*. Taylor and Francis, London, 1987.
- C. von Sonntag, P. Dowideit, X. Fang, R. Mertens, X. Pan, M. N. Schuchmann, et H.-P. Schuchmann. The fate of peroxy radicals in aqueous solution. *Water Science and Technology*, 35(4) :9–15, 1997. doi : 10.1016/S0273-1223(97)00003-6. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0273122397000036>.
- Y. N. Wang, J. W. Chen, X. H. Li, S. Y. Zhang, et X. L. Qiao. Estimation of aqueous-phase reaction rate constants of hydroxyl radical with phenols, alkanes and alcohols. *QSAR & Combinatorial Science*, 28(11-12) :1309–1316, 2009.
- P. Warneck. Multi-phase chemistry of c2 and c3 organic compounds in the marine atmosphere. *J. Atmos. Chem.*, 51 :119–159, 2005. URL <http://dx.doi.org/10.1007/s10874-005-5984-7>.
- S. G. Warren, C. J. Hahn, J. London, R. M. Chervin, et R. L. Jenne. Global distribution of total cloud cover and cloud type amounts over the ocean. Technical report, United States Department of Energy, Boulder, Colorado, 1986. URL http://www.osti.gov/energycitations/product.biblio.jsp?osti_id=5415329.
- W. Wiedprecht, K. Acker, S. Mertes, J. Collett, W. Jaeschke, E. Brüggemann, D. Möller, et H. Herrmann. Cloud physics and cloud water sampler comparison during febukko. *Atmos. Environ.*, 39(23-24) :4267–4277, July 2005. ISSN 13522310. doi : 10.1016/j.atmosenv.2005.02.012. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231005001871>.
- W. Winiwarter, H. Puxbaum, S. Fuzzi, M. C. Facchini, G. Orsi, N. Beltz, K. Enderle, et W. Jaeschke. Organic acid gas and liquid-phase measurements in po valley fall-winter conditions in the presence of fog. *Tellus B*, pages 348–357, 1988. URL <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1600-0889.1988.tb00109.x/abstract>.
- W. Winiwarter, H. Fierlinger, H. Puxbaum, M. C. Facchini, B. G. Arends, S. Fuzzi, D. Schell, U. Kaminski, S. Pahl, T. Schneider, A. Berner, I. Solly, et C. Kruisz. Henry's law and the behavior of weak acids and bases in fog and cloud. *J. Atmos. Chem.*, 19 :173–188, 1994. URL <http://www.springerlink.com/index/r3g2328634w86587.pdf>.
- H. Zegota, M. N. Schuchmann, D. Schultz, et C. von Sonntag. Acetonylperoxy radicals, $\text{CH}_3\text{C(=O)OO}\cdot$: a study on the γ -radiolysis and pulse radiolysis of acetone in oxygenated aqueous solutions. *Zeitschrift für Naturforschung. Teil b, Anorganische Chemie, organische Chemie*, 41(8) :1015–1022, 1986. ISSN 0340-5087.
- Y. Zuo et J. Hoigné. Photochemical decomposition of oxalic, glyoxalic and pyruvic acid catalysed by iron in atmospheric waters. *Atmos. Environ.*, 28(7) :1231 – 1239, 1994. ISSN 1352-2310. doi : 10.1016/1352-2310(94)90270-4. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231094902704>.

Résumé

L'oxydation des composés organiques émis dans l'atmosphère est progressive et conduit à la formation d'une multitude de composés organiques secondaires. Ces composés organiques secondaires (COS) peuvent être hydrosolubles et donc réagir dans la phase aqueuse atmosphérique. La communauté scientifique s'intéresse actuellement à l'impact environnemental de la réactivité de la matière organique atmosphérique en phase aqueuse. Des études récentes montrent par exemple que ces modifications pourraient entraîner une augmentation de la production d'aérosol organique secondaire (AOS). Pour explorer les effets de la réactivité aqueuse, une modélisation détaillée de la dissolution des COS et de leur oxydation aqueuse a été menée dans ce travail. Cette modélisation repose sur l'extension du générateur de schémas chimiques explicites GECKO-A (Generator of Explicit Chemistry and Kinetics of Organics in the Atmosphere).

La fraction soluble des COS est peu connue. Il est donc nécessaire de la quantifier en fonction du contenu en eau liquide. GECKO-A permet de générer des schémas explicites d'oxydation en phase gazeuse. Pour intégrer la dissolution des composés organiques formés, leurs constantes de Henry ont été documentées. Le faible nombre de données disponibles (600) comparé au très grand nombre d'espèces secondaires formées ($>10^3$) demande d'estimer empiriquement la majorité des constantes de Henry. Nous avons eu recours à une méthode d'estimation de type structure-propriété développée au LISA, GROMHE (GROUp contribution Method for Henry's law Estimates). Ceci a permis de décrire le transfert de masse de toutes les espèces solubles générées lors de l'oxydation de trois précurseurs d'intérêt atmosphérique : l'isoprène, l'octane et l' α -pinène. Pour un contenu en eau liquide typique d'un aérosol déliquescent, seule une très faible fraction des COS est dissoute. Cependant, nous avons montré qu'une proportion significative des COS est susceptible de se dissoudre dans une phase aqueuse nuageuse. La dissolution et la réactivité des COS issus de l'oxydation des composés à chaîne longue doivent donc être représentées dans les modèles.

Pour décrire la réactivité aqueuse des composés organiques dissous, un module de réactivité aqueuse a été ajouté à GECKO-A. La génération des mécanismes d'oxydation aqueuse repose sur l'écriture d'un protocole d'oxydation systématique. En s'appuyant sur les connaissances disponibles, ce protocole définit les règles d'oxydation et d'estimation des constantes inconnues. Implémenté dans GECKO-A, il permet dorénavant d'écrire des schémas d'oxydation multiphasique explicites pour les composés organiques. Pour l'instant, les espèces précurseur sont limitées en longueur de chaîne carbonée à cause de la taille des schémas générés. Le traitement de l'octane et de l' α -pinène est par exemple impossible. Néanmoins, à partir du mécanisme généré pour l'isoprène, le modèle a été utilisé pour explorer l'impact de la réactivité aqueuse sous différentes conditions environnementales. La réactivité aqueuse modifie significativement la distribution du carbone entre les phases ainsi que la spéciation de la matière organique dans les deux phases. Nous avons en particulier montré une production importante de diacides carboxyliques, espèces régulièrement identifiées dans la phase particulaire lors de mesures de terrain. Le mécanisme généré permet pour la première fois d'identifier environ 360 voies de formation différentes pour l'acide oxalique.

Abstract

The atmospheric oxidation of organic compounds is progressive and leads to the formation of a myriad of secondary organic compounds. These secondary organic compounds (SOC) can be hydrosoluble and react in the atmospheric aqueous phase. The scientific community is currently interested in the environmental impact of the atmospheric organic matter aqueous phase reactivity. For example, recent studies show that these modifications could increase the secondary organic aerosol (SOA) production. In order to explore effects of the aqueous reactivity, this work consists of a detailed modeling study of the SOC dissolution and their aqueous oxidation. The modeling is based on the extension of the explicit chemical schemes generator GECKO-A (Generator of Explicit Chemistry and Kinetics of Organics in the Atmosphere).

There is little known about the soluble fraction of SOC. It is thus needed to quantify it as a function of the liquid water content. GECKO-A enables the generation of explicit oxidation schemes for the gas phase. To integrate the dissolution of produced organic compounds, their Henry's law constants have been documented. The low number of available data (600) compared to the large number of formed secondary species ($>10^3$) requires the empirical estimate of the majority of Henry's law constants. We relied on an estimate method based on a structure-activity relationship developed at LISA, GROMHE (GROUp contribution Method for Henry's law Estimates). This allowed us to describe the mass transfer of every soluble species generated during the oxidation of three precursors of atmospheric interest: isoprene, octane and α -pinene. For a liquid water content typical of a deliquescent aerosol, only a very small fraction of SOC is dissolved. However, we showed that a significant proportion of SOC could dissolve in a cloud aqueous phase. Dissolution and reactivity of SOC produced from the oxidation of long chain compounds need to be represented in models.

In order to describe the aqueous reactivity of dissolved organic compounds, a aqueous reactivity module was added to GECKO-A. The generation of aqueous oxidation mechanisms is based on the writing of a systematic oxidation protocol. Supported by available knowledge, this protocol defines rules for oxidation and estimates of unknown constants. Implemented in GECKO-A, it now enables us to write multiphase explicit oxidation schemes for organic compounds. For now, precursor species are limit in the carbon skeleton length by the size of generated schemes. Treatment of octane and α -pinene is for example impossible. Nevertheless, from the mechanism generated for isoprene, the model has been used to explore the aqueous reactivity impact under different environmental conditions. Aqueous reactivity modifies significantly the carbon distribution between phases as well as the organic matter speciation in both phases. In particular, we showed an important production of carboxylic diacids, species that are regularly identified in the particulate phase during field measurements. For the first time, the generated mechanism allows the identification of approximately 360 different formation pathways for oxalic acid.